

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
22. April 2004 (22.04.2004)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
WO 2004/033406 A1(51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>:  
39/15, 39/367, 39/06, C09K 19/58

C07C 43/23, (81)

*Bestimmungsstaaten (national):* AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2003/010398

(22) Internationales Anmeldedatum:  
18. September 2003 (18.09.2003)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:  
102 46 657.2 7. Oktober 2002 (07.10.2002) DE(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von  
US): MERCK PATENT GMBH [DE/DE]; Frankfurter  
Strasse 250, 64293 Darmstadt (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): REIFFENRATH,  
Volker [DE/DE]; Jahnstr. 18, 64380 Rossdorf (DE).  
HECKMEIER, Michael [DE/DE]; Gutenbergstrasse 7,  
69502 Hemsbach (DE).(74) Gemeinsamer Vertreter: MERCK PATENT GMBH;  
Frankfurter Strasse 250, 64293 Darmstadt (DE).

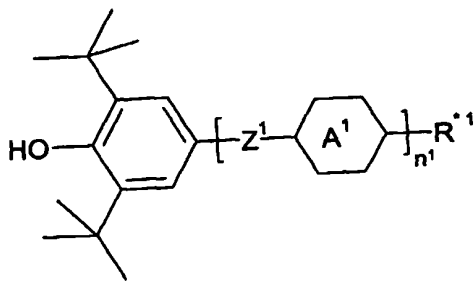
## Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden  
Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen  
eintreffen

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Ab-  
kürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Co-  
des and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der  
PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: CHIRAL PHENOL DERIVATIVE, LIQUID CRYSTAL MEDIUM CONTAINING SAID CHIRAL PHENOL DERIVA-  
TIVE

(54) Bezeichnung: CHIRALES PHENOLDERIVAT, DIESES ENTHALTENDES FLÜSSIGKRISTALLMEDIUM



(I)

(57) Abstract: The invention relates to chiral phenols, preferably of formula (I), the different parameters having the meaning indicated in the description, liquid crystal media which contain said compounds as chiral doping agents and/or stabilizers, and the use thereof in electro-optical displays.

(57) Zusammenfassung: Die vor-  
liegende Erfindung betrifft chirale

Phenole, bevorzugt der Formel (I), wobei die verschiedenen Parameter die im Text angegebene Bedeutung haben, Flüssigkristallme-  
dien die diese Verbindungen als chirale Dotierstoffe und/oder Stabilisatoren enthalten sowie deren Verwendung in elektrooptischen  
Anzeigen.

## CHIRALES PHENOLDERIVAT, DIESES ENTHALTENDES FLÜSSIGKRISTALLMEDIUM

5

Die vorliegende Erfindung betrifft chirale Phenolderivate, sowie flüssigkristalline Medien, die diese Verbindungen enthalten. Die vorliegende Erfindung betrifft auch ein Verfahren zur chiralen Dotierung und gleichzeitigen Stabilisierung von Flüssigkristallmischungen. Ferner

10 betrifft die vorliegende Erfindung Flüssigkristallanzeigen, die die erfindungsgemäßen Flüssigkristallmischungen enthalten.

15

In den bekannten Flüssigkristallanzeigen werden die Flüssigkristalle, in der Regel flüssigkristalline Gemische, als Dielektrika verwendet, deren optische Eigenschaften sich bei Anlegen einer elektrischen Spannung

reversibel ändern. Diese Flüssigkristallanzeigen verwenden verschiedene elektrooptische Effekte. Die gebräuchlichsten hiervon sind der TN-Effekt (Englisch „twisted nematic“), mit einer homogenen, nahezu planaren Ausgangsorientierung der Flüssigkristalle und einer um ca. 90° verdrehten

20 nematischen Struktur), der STN-Effekt (Englisch „supertwisted nematic“) und der SBE-Effekt (Englisch „supertwisted birefringence effect“), die beide, wie auch der TN-Effekt, eine verdrehte, homogene Ausgangsorientierung der Flüssigkristalle verwendet, wobei hier jedoch die Moleküle einen signifikanten Anstellwinkel an der Oberfläche der

25 Substrate (Englisch „surface tilt angle“ kurz „tilt angle“) haben und die Verdrehung (Englisch „twist“) zwischen den Substraten deutlich größer als 90° ist. In dieser Anmeldung werden im folgenden, wenn nicht explizit anders angegeben, der STN-Effekt und der SBE-Effekt beide gemeinsam als STN-Effekt bezeichnet. Der Anstellwinkel an der Oberfläche beträgt bei

30 den STN-Anzeigen typischer Weise zwischen 2° und 10°. Er ist um so höher, je größer der Verdrehungswinkel ist. Die Verdrehungswinkel betragen in der Regel ca. 180° bis 240°, manchmal auch bis 260° oder 270° und in einigen Fällen sogar noch mehr.

35

Die Verdrehung des Flüssigkristallmediums von mehr als 90° wird durch den Einsatz von chiralen Flüssigkristallmischungen erreicht, deren

5 natürliche Verdrillung entsprechend der Schichtdicke der Flüssigkristallschicht gewählt wird. Hierzu stehen dem Fachmann zwei Möglichkeiten zur Verfügung. Die erste besteht in der Verwendung von Flüssigkristallen, die selbst chiral sind, also von cholesterischen Flüssigkristallen. Solche Flüssigkristalle besitzen selbst eine verdrillte Struktur. In einer homogen orientierten Anordnung zwischen zwei Substraten, die Grand-Jean Textur genannt wird, ist der Direktor der Moleküle in vertikaler Richtung, also über die Dicke der Schicht, schraubenförmig verdrillt.

10 Die charakteristische Länge für eine komplette Drehung um  $360^\circ$  wird der cholesterische Pitch (P) genannt. Die Verwendung cholesterischer Flüssigkristalle ist jedoch oft nicht besonders vorteilhaft, da der cholesterische Pitch cholesterischer Flüssigkristalle sich nicht einfach an  
15 die Schichtdicken der üblicherweise verwendeten Zellen der Anzeigen anpassen läßt. Zusätzlich hängt der cholesterische Pitch dieser Flüssigkristalle oft in unvorteilhafter Weise und in vielen Fällen stark von der Temperatur ab. Auch führt eine Veränderung der Zusammensetzung der Mischungen meist zu starken Änderungen des cholesterischen  
20 Pitches.

Aus diesem Grunde wird in den meisten praktischen Fällen eine nematische Flüssigkristallmischung mit einer chiralen Substanz versetzt, die die gewünschte Verdrillung induziert. Hierbei ist es nicht besonders  
25 wesentlich, ob diese Verbindung selbst eine Mesophase aufweist. Wichtiger ist vielmehr, dass sie ein hohes Verdrillungsvermögen für die nematische Basismischung (auch Wirtsmischung, Englisch „host mixture“ genannt) besitzt und dass sie in den üblicherweise eingesetzten Konzentrationen die Eigenschaften der Basismischung, insbesondere  
30 deren Klärpunkt, nicht zu stark verändert. Somit werden in der Regel bevorzugt Verbindungen eingesetzt, die selbst eine mesogene Struktur aufweisen oder sogar cholesterisch sind.

35 Die cholesterischen Phasen, die durch Zugabe chiraler Substanzen zu nematischen Flüssigkristallen induziert werden, werden oft als chiral nematische Phasen bezeichnet. In der vorliegenden Anmeldung werden

jedoch auch diese als cholesterische Phasen bezeichnet, wenn nicht explizit anders angegeben.

5 Der cholesterische Pitch, der durch Zugabe chiraler Substanzen (Dotierstoffe) zu nematischen Flüssigkristallen induziert wird, hängt bei gegebener Temperatur, neben der Enantiomerenreinheit des chiralen Dotierstoffs, insbesondere von der eingesetzten Konzentration des Dotierstoffs (c) und von dessen Verdrillungsvermögen ab. Dieses Verdrillungsvermögen wird HTP (von Englisch „helical twisting power“) genannt. In erster Näherung ist der induzierte cholesterische Pitch (P) 10 umgekehrt proportional zum Produkt aus HTP und eingesetzter Konzentration des Dotierstoffs, wie in Gleichung (1) gezeigt.

$$P = (HTP \cdot c)^{-1} \quad (1)$$

15 Bei STN-Anzeigen werden typischerweise Flüssigkristallmischungen mit einem Verhältnis des cholesterischen Pitches zur Schichtdicke (d/P) im Bereich von 0,4 bis 0,8, oft von ca. 0,5 verwendet.

20 Aber auch in TN-Anzeigen werden chirale Flüssigkristallmischungen verwendet, hier zur Vermeidung der Verdrillung mit dem umgekehrten Drehsinn (Englisch „reverse twist“). Deren Auftreten würde zur Bildung von Domänen und damit zu einer Verringerung des Kontrasts führen. Bei TN-Anzeigen werden in der Regel cholesterische Flüssigkristallmischungen 25 mit einem deutlich kleineren d/P-Verhältnis verwendet, als in STN-Anzeigen, da größere d/P-Werte in den meisten Fällen zu einer Erhöhung der Schwellenspannung führen. Typischer Weise betragen die Werte hier ca. 0,01 bis 0,3, oft ca. 0,1.

30 Neben diesen Anzeigetypen gibt es weitere Flüssigkristallanzeigen, die mit chiralen Verbindungen dotierte Flüssigkristallmischungen verwenden.

Als chirale Dotierstoffe sind z.B. die Verbindungen C15, CB15, R-811 und S-811, R-1011 und S-1011, sowie R-2011 und S-2011, alle Merck KGaA 35 bekannt.

Bei diesen und ähnlichen elektrooptischen Effekten werden flüssigkristalline Medien mit positiver dielektrischer Anisotropie ( $\Delta\epsilon$ ) verwendet.

5 Neben den genannten elektrooptischen Effekten, welche Flüssigkristallmedien mit positiver dielektrischer Anisotropie benötigen, gibt es andere elektrooptische Effekte welche Flüssigkristallmedien mit negativer dielektrischer Anisotropie verwenden, wie z.B. der ECB-Effekt („Electrically Controlled Birefringence“) und seine Unterformen DAP („Deformation of Aligned Phases“), VAN („Vertically Aligned Nematics“) und CSH („Colour Super Homeotropics“). Bei diesen und ähnlichen elektrooptischen Effekten  
10 werden flüssigkristalline Medien mit negativer dielektrischer Anisotropie ( $\Delta\epsilon$ ) verwendet.

15 Ein elektrooptischer Effekt mit hervorragender, kleiner Blickwinkelabhängigkeit des Kontrasts verwendet axial symmetrische Micropixel (ASM von Englisch „Axially Symmetric Micro Pixel“). Bei diesem Effekt ist der Flüssigkristall jedes Pixels zylinderförmig von einem Polymermaterial umgeben. Dieser Mode eignet sich besonders zur Kombination mit der Adressierung durch Plasmakanäle. So lassen sich insbesondere  
20 großflächige PA LCDs mit guter Blickwinkelabhängigkeit des Kontrasts realisieren.

25 Der in letzter Zeit verstärkt eingesetzte IPS-Effekt („In Plane Switching“) kann sowohl dielektrisch positive wie auch dielektrisch negative Flüssigkristallmedien verwenden, ähnlich wie auch „guest host“-Anzeigen also Gast/Wirt-Anzeigen, die Farbstoffe je nach verwandtem Anzeigemodus entweder in dielektrisch positiven oder in dielektrisch negativen Medien einsetzen können.

30 Die Bildpunkte der Flüssigkristallanzeigen können direkt angesteuert werden, zeitsequentiell, also im Zeitmultiplexverfahren oder mittels einer Matrix von aktiven, elektrisch nichtlinearen Elementen angesteuert werden.

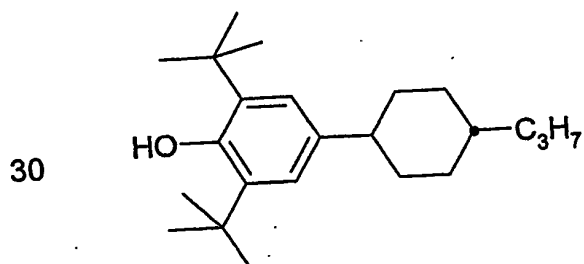
35 Die bislang gebräuchlichsten AMDs (Englisch „active matrix displays“) verwenden diskrete aktive elektronische Schaltelemente, wie z. B. drei-

polige Schaltelemente wie MOS (Englisch „metal oxide silicon“) Transistoren oder Dünnschichttransistoren (TFTs von Englisch „thin film transistors“) oder Varistoren oder 2-polige Schaltelemente wie z.B. MIMs (Englisch „metall insulator metal“) Dioden, Ringdioden oder „back to back“-Dioden. Bei den TFTs werden verschiedene Halbleitermaterialien, überwiegend Silizium oder auch Cadmiumselenid, verwendet. Insbesondere wird amorphes Silizium oder polykristallines Silizium verwendet.

Einige flüssigkristalline Verbindungen und einige mesogene Verbindungen mit ansonsten anwendungstechnisch günstigen Eigenschaften sind nicht ausreichend stabil für den Einsatz in praktischen Flüssigkristallanzeigen. Für die unzureichende Stabilität der verschiedenen Verbindungen gibt es unterschiedliche Gründe. Diese können in ungenügender Stabilität der Verbindungen gegen UV-Strahlung und/oder sichtbares Licht oder in ihrer ungenügenden Stabilität gegen thermische Belastung liegen.

Einige Verbindungen reagieren bereits mit Spuren von Sauerstoff. Dies geschieht beschleunigt bei höheren Temperaturen. Bei Flüssigkristallmischungen, die derartige Verbindungen enthalten, läßt sich die Stabilität gegenüber thermischer Belastung, und damit die Lebensdauer der Anzeigen, deutlich erhöhen, indem entsprechende Stabilisatoren zugesetzt werden.

So wird in DE 195 391 41 und DE 101 172 24 ein Phenol der Formel



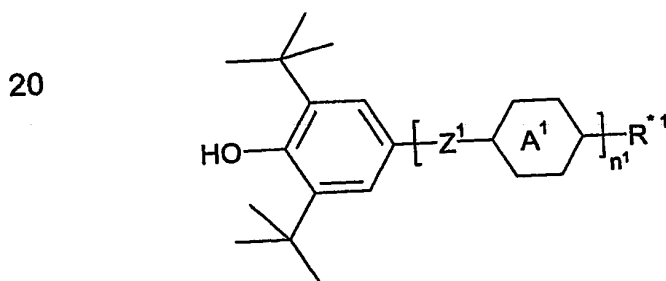
als Stabilisator für derartige Flüssigkristallmischungen vorgeschlagen. Diese Verbindungen sind nicht chiral und sind somit nicht geeignet in nematischen Flüssigkristallen eine cholesterische Phase zu induzieren.

5 Sollen Flüssigkristallmischungen, die Verbindungen mit relativ geringer Stabilität gegen thermische Belastung in Gegenwart von Sauerstoff in Anzeigen verwendet werden, die cholesterische Flüssigkristalle benötigen, müssen die nematischen Basismischungen sowohl mit einem chiralen Dotierstoff, als auch mit einem Stabilisator versetzt werden. Dies bedeutet mindestens zwei zusätzliche Schritte in der Produktion derartiger Mischungen.

10 Somit besteht der Bedarf nach Verbindungen, die es erlauben den gewünschten cholesterischen Pitch in nematischen Basismischungen zu induzieren und diese Mischungen gleichzeitig zu stabilisieren.

15 Es wurde gefunden, dass diese Anforderung durch Verwendung entsprechender Verbindungen gelöst werden kann.

Als besonders geeignet haben sich Verbindung der Formel I



worin

$R^{*1}$  einen chiralen Rest,

30  $Z^1$ , wenn mehrfach vorhanden jeweils unabhängig voneinander,  $-CH_2-CH_2-$ ,  $-CH=CH-$ ,  $-C\equiv C-$ ,  $-COO-$ ,  $-OCO-$ ,  $-CH_2O-$ ,  $-OCH_2-$ ,  $-CF_2O-$ ,  $-OCF_2-$ ,  $-(CH_2)_4-$ ,  $-CF=CF-$ ,  $-CH=CF-$ ,  $-CF=CH-$ ,  $-CH_2-$ ,  $-CF_2-$ ,  $-CHF-$ ,  $-O-$ ,  $-S-$  oder eine Einfachbindung,

35



wenn mehrfach vorhanden, jeweils unabhängig voneinander,

5

(a) einen trans-1,4-Cyclohexylenrest, worin auch eine oder mehrere nicht benachbarte CH<sub>2</sub>-Gruppen durch -O- und/oder -S- ersetzt sein können,

10

(b) einen 1,4-Cyclohexenylene- rest,

(c) einen 1,4-Phenylene- rest, worin auch eine oder zwei CH-Gruppen durch N ersetzt sein können oder

(d) einen Rest ausgewählt aus der Gruppe

15

1,4-Bicyclo-(2,2,2)-octylene,

Piperidin-1,4-diyl, Naphtalin-2,6-diyl,

Decahydronaphthalin-2,6-diyl und

1,2,3,4-Tetrahydronaphthalin-2,6-diyl,

wobei diese Reste (a) bis (d) und der phenolische Benzolring optional einfach oder mehrfach durch F-Atome substituiert sein können, und

20

$n^1$  0, 1, 2 oder 3

bedeuten.

25

erwiesen.

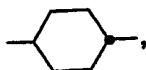
Bevorzugt bedeuten in Formel I

30



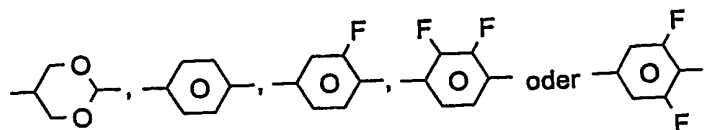
wenn mehrfach vorhanden, jeweils unabhängig voneinander,

35





- 8 -



5

 $Z^1$ ,

wenn mehrfach vorhanden, jeweils unabhängig voneinander,  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ ,  $-\text{CH}=\text{CH}-$ ,  $-\text{C}\equiv\text{C}-$ ,  $-\text{COO}-$  oder eine Einfachbindung, besonders bevorzugt  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$  oder eine Einfachbindung, insbesondere bevorzugt eine Einfachbindung und

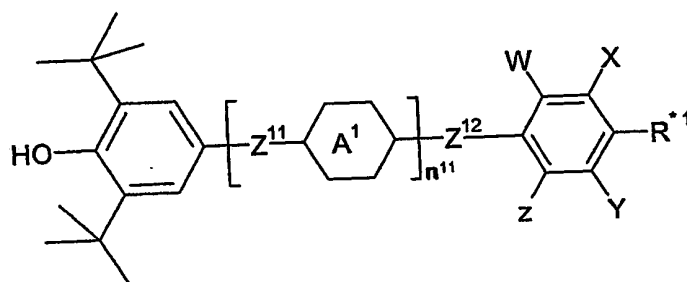
10

 $n^1$ 

0, 1 oder 2, bevorzugt 0 oder 1.

Bevorzugt sind ferner Verbindungen der Formel Ia

15



Ia

20

worin

25

 $R^{*1}$ 

und



30

die oben bei Formel I gegebene Bedeutung und

 $Z^{11}$  und  $Z^{12}$ ,

jeweils unabhängig voneinander, die oben bei Formel I für  $Z^1$  gegebene Bedeutung

35

haben, und

$n^{11}$  0, 1 oder 2, bevorzugt 0 oder 1 und

W, X, Y und Z, jeweils unabhängig voneinander, H, F, Cl, Alkyl, oder Alkoxy, bevorzugt mit 1 bis 7 C-Atomen

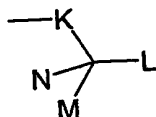
5

bedeuten.

Des weiteren sind bevorzugt Verbindungen der Formel I, bevorzugt der Formel Ia, dadurch gekennzeichnet, dass

10

$R^{*1}$  einen chiralen Rest der Formel



15

bedeutet, worin

K

20

eine Einfachbindung, Alkylen mit 1 bis 9, bevorzugt mit 1 bis 5 C-Atomen, Alkenylen oder Alkinylen mit 2 bis 9, bevorzugt mit 2 bis 5 C-Atomen, wobei bei allen drei Arten von Gruppen jeweils eine, zwei oder mehr der vorhandenen  $-CH_2-$  Gruppen durch  $-O-$ ,  $-C=O-$  oder  $-S-$  ersetzt sein können, wobei jedoch keine zwei O-Atome direkt miteinander verbunden sind und alle drei Arten von Gruppen optional durch Halogen, bevorzugt durch Fluor substituiert sein können, bevorzugt eine Einfachbindung,  $-CH_2-$ ,  $-O-$ ,  $-CO-O-$ ,  $-CO-O-CH_2-$ ,  $-O-CO-$ ,  $-CH_2-CH_2-$ ,  $-CH=CH-$  oder  $-C\equiv C-$  und

25

30

L, M und N,

jeweils unabhängig voneinander, aber verschieden voneinander und vom Rest des Moleküls inklusive der Gruppe K, Wasserstoff, Halogen, bevorzugt F, Aryl oder Cycloalkyl, Alkyl oder Alkoxy mit 1 bis 11, bevorzugt 1 bis 7 C-Atomen, Alkenyl, Alkenyloxy,

35

5

Alkynyl oder Alkinyloxy mit 2 bis 11, bevorzugt 2 bis 7 C-Atomen, wobei bei allen sechs Arten von Gruppen jeweils eine, zwei oder mehr der vorhandenen -CH<sub>2</sub>-Gruppen durch -O-, -C=O- oder -S- ersetzt sein können, wobei jedoch keine zwei O-Atome direkt miteinander verbunden sind und alle sechs Arten von Gruppen optional durch Halogen, bevorzugt durch Fluor substituiert sein können, bevorzugt Phenyl, Alkyl, Alkoxy, Alkenyl oder Alkynyl,

10

bedeuten.

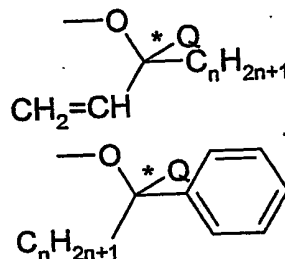
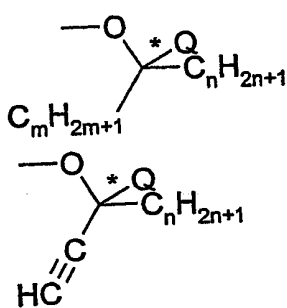
Insbesondere bedeutet bei diesen Verbindungen

15

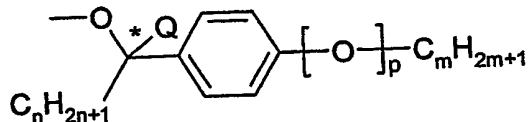
R<sup>\*1</sup>

einen chiralen Rest ausgewählt aus der Gruppe der Reste der Formeln

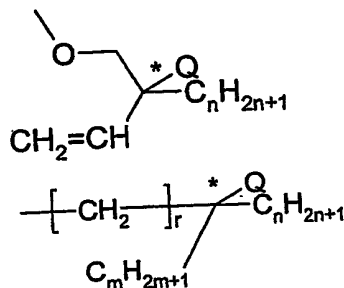
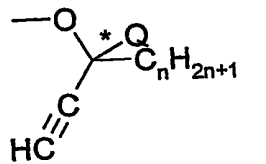
20



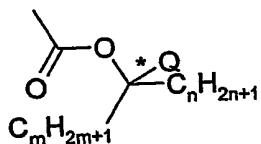
25



30



35



und

worin

Q H oder Halogen, bevorzugt H oder F, bevorzugt H,

5 n und m voneinander verschieden sind und ansonsten  
voneinander unabhängig 1 bis 11,

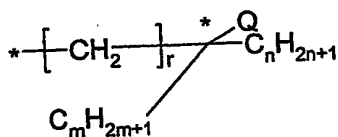
p 0 oder 1 und

10 r 0 bis 4, bevorzugt 0 bis 2

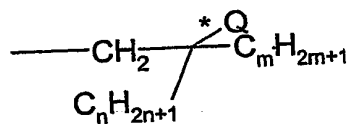
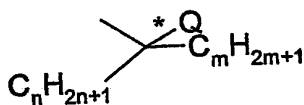
bedeuten.

Bevorzugt bedeutet

15

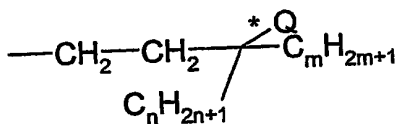


20



oder

25

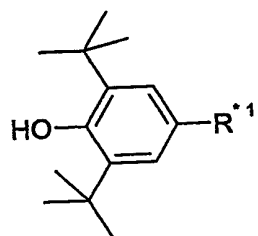


worin die Parameter die oben gegebene Bedeutung haben.

30 Besonders bevorzugt sind Verbindung der Formel Ia, ausgewählt aus der  
Gruppe der Verbindungen der Formeln Ia-1 bis Ia-9

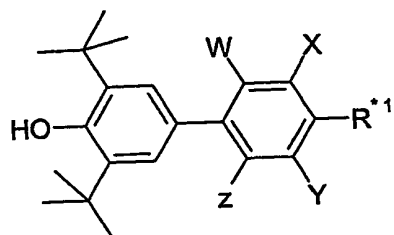
35

5



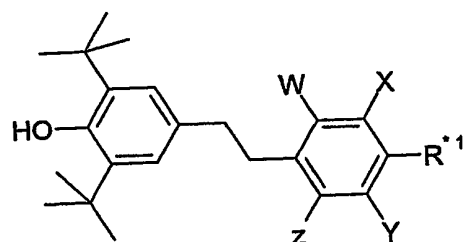
Ia-1

10



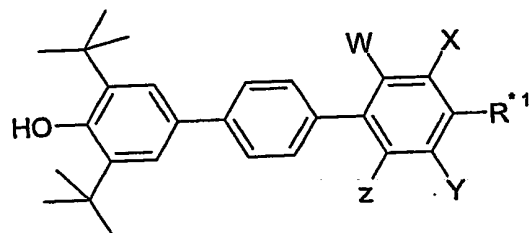
Ia-2

15



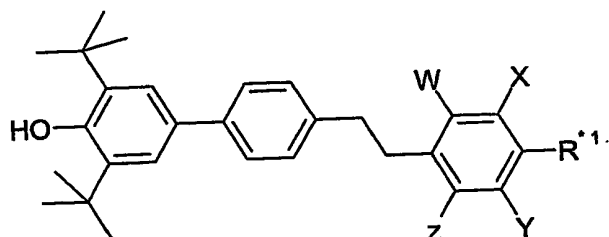
Ia-3

20



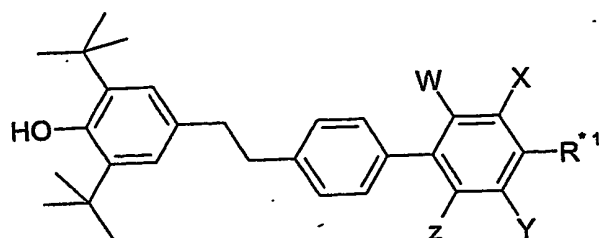
Ia-4

25



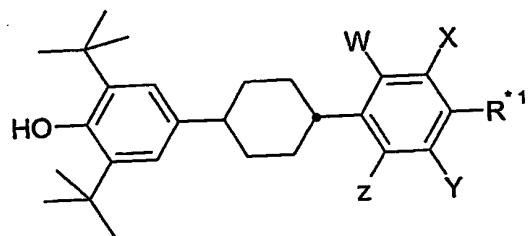
Ia-5

30

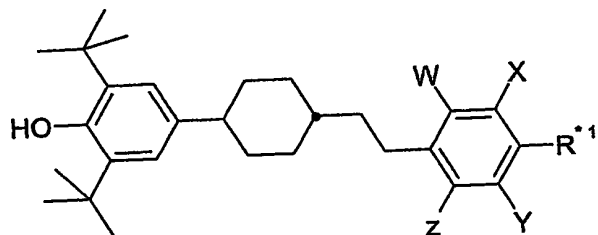


Ia-6

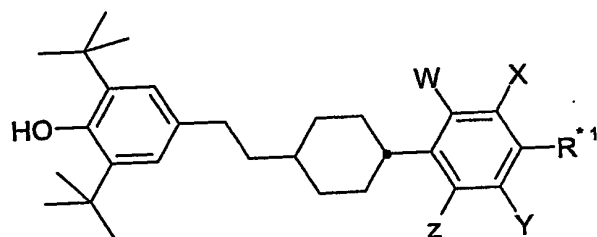
35



Ia-7



Ia-8



Ia-9

20

worin die Parameter die oben gegebene Bedeutung haben und

W und Z bevorzugt H bedeuten.

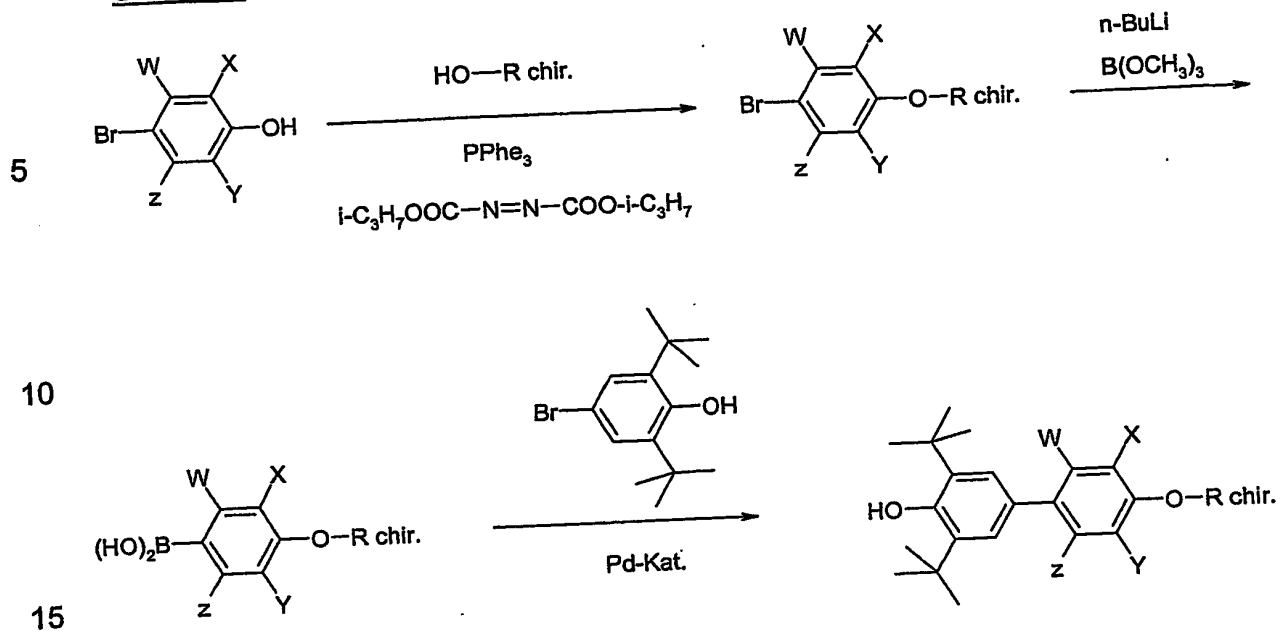
25

Die Verbindungen der Formel I werden gemäß Schema I und II hergestellt.

30

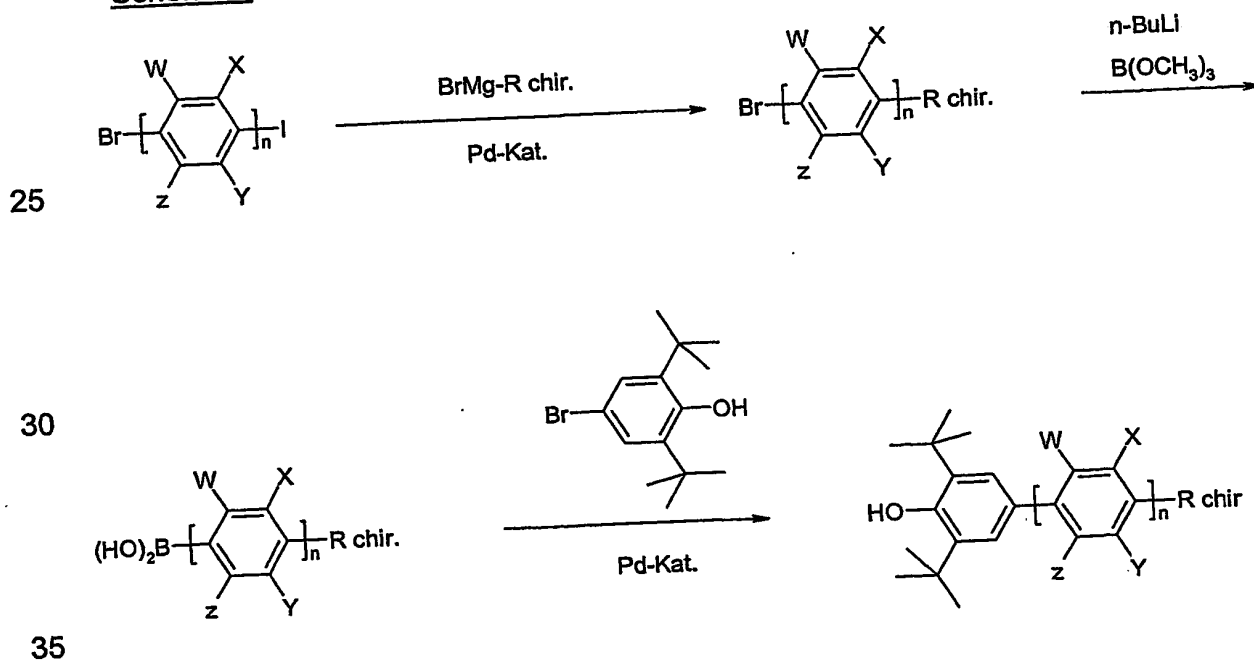
35

35

Schema I

worin „R chir.“ R\*<sup>1</sup> bedeutet und die Parameter die oben unter Formel I gegebene Bedeutung haben.

20

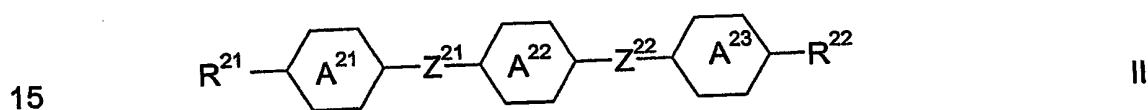
Schema II

worin „R chir.“ R\*<sup>1</sup> bedeutet und die Parameter die oben unter Formel I gegebene Bedeutung haben.

5 Die erfindungsgemäßen Flüssigkristallmedien enthalten eine oder mehrere Verbindungen der Formel I.


In einer bevorzugten Ausführungsform enthalten die Flüssigkristallmedien gemäß der vorliegenden Erfindung

- 10 a) eine oder mehrere chirale Verbindungen der Formel I
- b) eine oder mehrere dielektrisch neutrale Verbindungen der Formel II



worin

20 R<sup>21</sup> und R<sup>22</sup> jeweils unabhängig voneinander, H, eine einfach durch CN oder CF<sub>3</sub> oder mindestens einfach durch Halogen substituierte Alkylgruppe mit 1 bis 15 C-Atomen, wobei auch eine oder mehrere CH<sub>2</sub>-Gruppen, jeweils unabhängig voneinander, durch -O-, -S-, -CH=CH-, -CF=CF-, -CF=CH-,

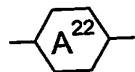
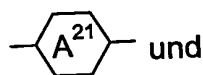
25 -CH=CF-, , -CO-, -CO-O-, -O-CO- oder -O-CO-O- so ersetzt sein können, daß O-Atome nicht direkt miteinander verknüpft sind, bevorzugt Alkyl und Alkoxy mit 1 bis 12 C-Atomen, Alkenyl oder Alkenyloxy mit 2 bis 12 C-Atomen,

30

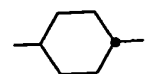
Z<sup>21</sup> und Z<sup>22</sup> jeweils unabhängig voneinander die oben bei Formel I für Z<sup>11</sup> gegebene Bedeutung haben,

35

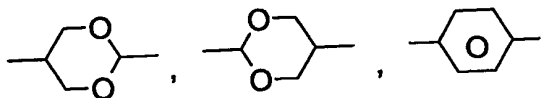




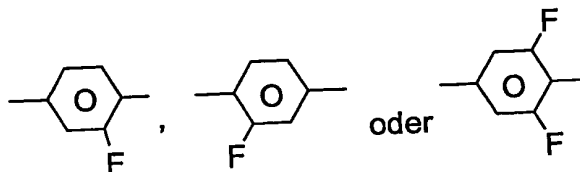
jeweils unabhängig voneinander



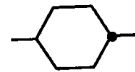
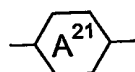
5



10

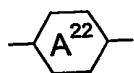


insbesondere bevorzugt bedeuten

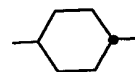


und

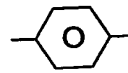
15



, wenn vorhanden,



oder



I

0 oder 1

20

bedeuten,

und

c) eine oder mehrere dielektrisch positive Verbindungen oder

25

d) eine oder mehrere dielektrisch negative Verbindungen

und optional

30

e) eine oder mehrere dielektrisch neutrale Verbindung(en).

35

Die Flüssigkristallmedien gemäß der vorliegenden Erfindung enthalten bevorzugt eine oder mehrere Verbindungen, die mindestens eine olefinische Doppelbindung aufweisen und/oder die mindestens eine -CF<sub>2</sub>-O-Gruppe enthalten. Bevorzugt sind die Verbindungen, die

mindestens eine olefinische Doppelbindung aufweisen, dielektrisch positiv oder dielektrisch neutral.

5 Besonders bevorzugt sind dielektrisch neutrale Verbindungen der Formel II, bei denen bevorzugt mindestens eine der folgenden Bedingungen erfüllt ist

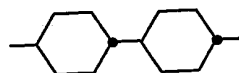
- a)  $R^{21}$  ist Alkenyl,  
10 b)  $R^{22}$  ist Alkenyl und  
c) mindestens eine der vorhandenen Brücken  $Z^{21}$  und  $Z^{22}$  ist  $-\text{CH}=\text{CH}-$ .

15 Bevorzugt enthalten die Flüssigkristallmedien eine oder mehrere Verbindungen der Formel II die keine Biphenyleinheit enthalten.

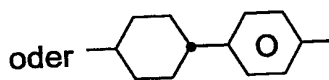
Besonders bevorzugt enthalten die Flüssigkristallmedien eine oder mehrere Verbindungen der Formel II

20

worin zwei benachbarte Ringe direkt  
verknüpft sind und zwar bevorzugt



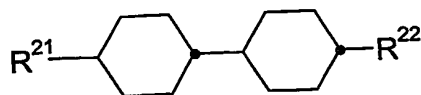
25



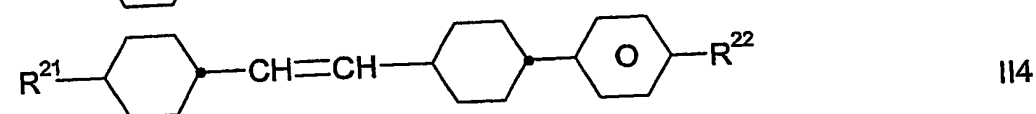
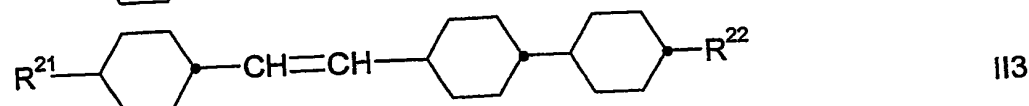
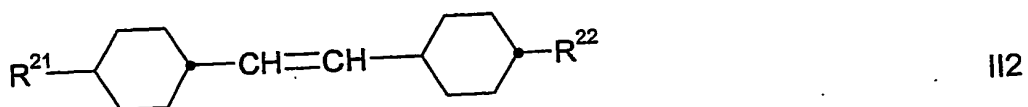
bedeuten.

30 Bevorzugt enthält das Flüssigkristallmedium eine oder mehrere Verbindungen ausgewählt aus der Gruppe der Verbindungen der Formeln II1 bis II4,

35



II1

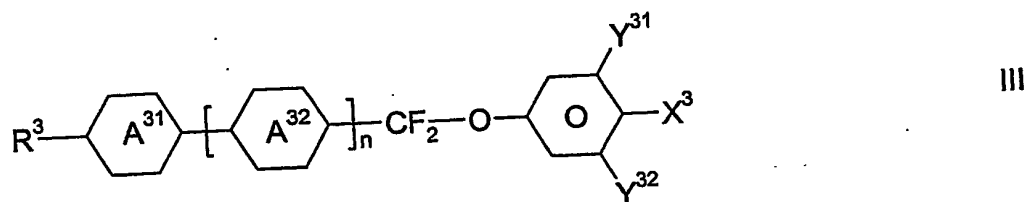


worin

$R^{21}$  und  $R^{22}$  jeweils die oben bei Formel II gegebene Bedeutung besitzen und in Formel II1 bevorzugt mindestens eine der Gruppen  $R^{21}$  und  $R^{22}$  Alkenyl bedeuten. Bevorzugt ist  $R^{21}$  Alkyl oder Alkoxy mit 1-5 C-Atomen und  $R^{22}$  Alkenyl.

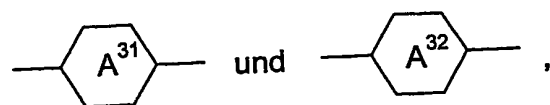
Hier, wie in der gesamten vorliegenden Anmeldung, bedeutet, wenn nicht ausdrücklich anders angegeben, der Begriff Verbindungen, zur Verdeutlichung auch als Verbindung(en) geschrieben, sowohl eine Verbindung, als auch mehrere Verbindungen.

Bevorzugt enthält das Flüssigkristallmedium eine oder mehrere Verbindungen der Formel III



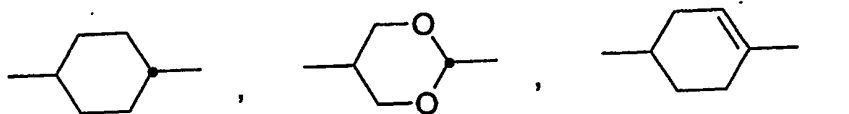
worin

$R^3$  Alkyl oder Alkoxy mit 1 bis 7 C-Atomen, Alkenyl, Alkenyloxy oder Oxaalkyl mit 2 bis 7 C-Atomen, bevorzugt Alkyl oder Alkenyl, bevorzugt mit 1 bis 5, bzw. 2 bis 5 C-Atomen,

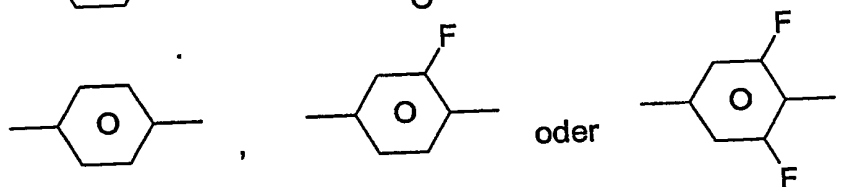


jeweils unabhängig voneinander,

5

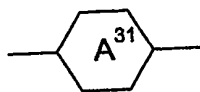


10

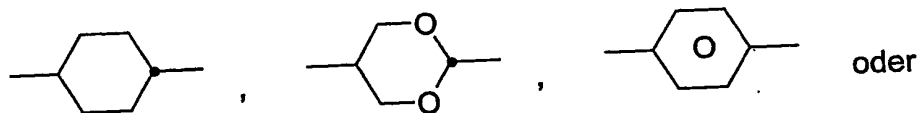


bevorzugt

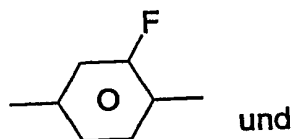
15



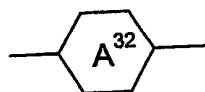
20



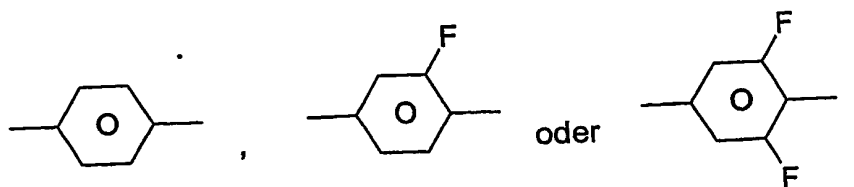
25



30

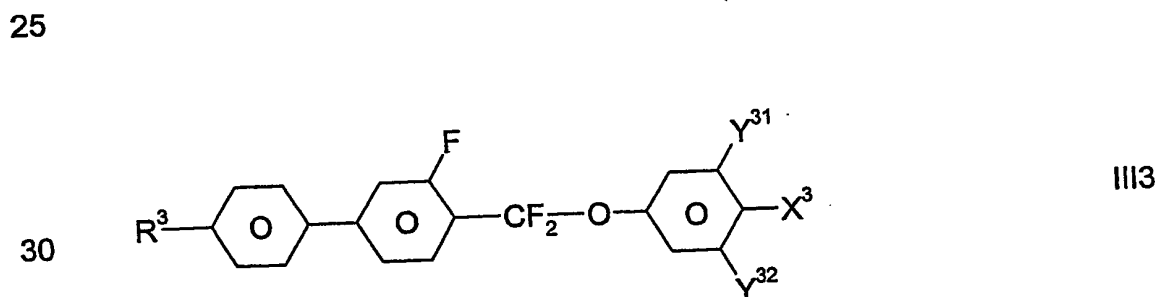
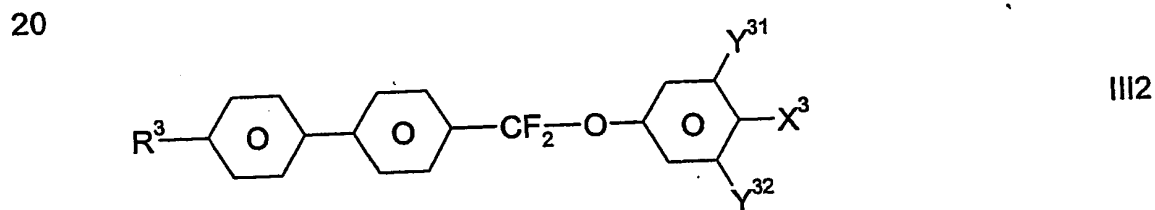
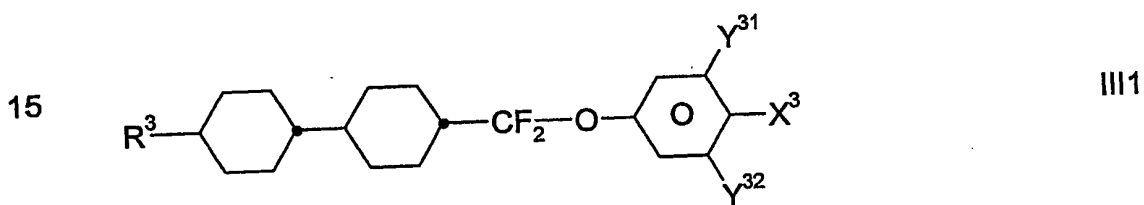


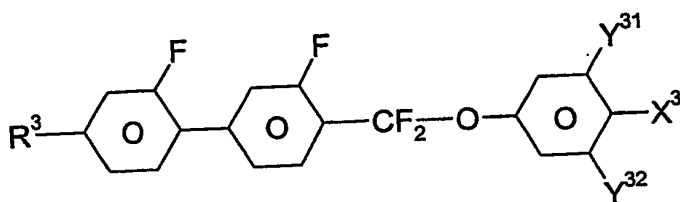
35



- $X^3$  F, Cl,  $-\text{OCF}_2\text{H}$ ,  $-\text{OCF}_3$  oder  $-\text{CF}_3$ , bevorzugt F, Cl oder  $-\text{CF}_3$  und
- 5  $Y^{31}$  und  $Y^{32}$ , jeweils unabhängig voneinander, H oder F bedeuten
- bedeuten.

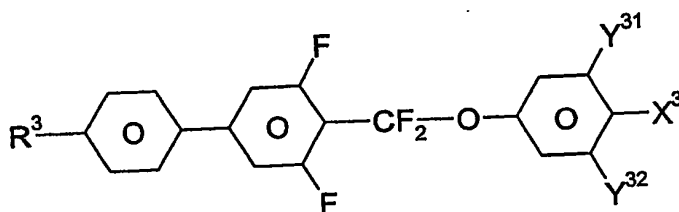
- Bevorzugt enthält das Flüssigkristallmedium eine oder mehrere
- 10 Verbindungen der Formel III ausgewählt aus der Gruppe der
- Verbindungen der Formeln III1 bis III5, bevorzugt III1, III4 und III5,
- besonders bevorzugt III1 und III5,





III4

5



III5

10

worin die Parameter die oben unter Formel III gegebene Bedeutung haben und bevorzugt

15

$R^3$  Alkyl oder Alkennyl und

$X^3$  und  $Y^{31}$  beide F und  $Y^{32}$  H oder F, bevorzugt F oder

20

$X^3$   $-OCF_3$  und  $Y^{31}$  F und  $Y^{32}$  H oder F, bevorzugt H

bedeuten.

25

Bei den nematischen oder nematogenen Verbindungen, insbesondere bei den Verbindungen der Formeln II und III werden, werden in der Regel, die einzelnen Verbindungen in Konzentrationen von 1 % bis 30 %, bevorzugt von 2 % bis 20 % und besonders bevorzugt von 4 % bis 16 % eingesetzt.

30

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform die mit den oben beschriebenen bevorzugten Ausführungsformen für die bevorzugten Konzentrationsbereiche identisch sein kann und bevorzugt identisch ist, enthalten die Flüssigkristallmedien

35

- eine oder mehrere Verbindungen der Formel Ia und

- eine oder mehrere Verbindungen der Formel II, bevorzugt ausgewählt aus der Gruppe der Verbindungen der Formeln II2 bis II4 und/oder
- eine oder mehrere Verbindungen der Formel III, bevorzugt ausgewählt ausgewählt aus der Gruppe der Verbindungen der Formeln III1 und III5.

Die erfindungsgemäßen Flüssigkristallmedien weisen bevorzugt nematische Phasen von jeweils mindestens von  $-10^{\circ}\text{C}$  bis  $70^{\circ}\text{C}$ , bevorzugt von  $-30^{\circ}\text{C}$  bis  $80^{\circ}\text{C}$  und ganz besonders bevorzugt von  $-40^{\circ}\text{C}$  bis  $90^{\circ}\text{C}$  auf. Hierbei bedeutet der Begriff eine nematische Phase aufweisen einerseits, dass bei tiefen Temperaturen bei der entsprechenden Temperatur keine smektische Phase und keine Kristallisation beobachtet wird und andererseits, dass beim Aufheizen aus der nematischen Phase noch keine Klärung auftritt. Die Untersuchung bei tiefen Temperaturen wird in einem Fließviskosimeter bei der entsprechenden Temperatur durchgeführt sowie durch Lagerung in Testzellen, einer der elektrooptischen Anwendung entsprechenden Schichtdicke, für mindestens 100 Stunden überprüft. Bei hohen Temperaturen wird der Klärpunkt nach üblichen Methoden in Kapillaren gemessen.

Außerdem weisen die erfindungsgemäßen Flüssigkristallmedien relativ kleine Werte für die Freedericksz-Schwellenspannung von kleiner oder gleich  $3,0\text{ V}$ , bevorzugt kleiner oder gleich  $2,0\text{ V}$ , besonders bevorzugt kleiner oder gleich  $1,5\text{ V}$  und ganz besonders bevorzugt kleiner oder gleich  $1,0\text{ V}$  auf.

Diese bevorzugten Werte für die einzelnen physikalischen Eigenschaften werden auch jeweils miteinander kombiniert eingehalten. So weisen erfindungsgemäße Medien insbesondere die folgenden Eigenschaftskombinationen auf:

Der Ausdruck "Alkyl" umfaßt vorzugsweise geradkettige und verzweigte Alkylgruppen mit 1-7 Kohlenstoffatomen, insbesondere die geradkettigen

Gruppen Methyl, Ethyl, Propyl, Butyl, Pentyl, Hexyl und Heptyl. Gruppen mit 2-5 Kohlenstoffatomen sind im allgemeinen bevorzugt.

5 Der Ausdruck "Alkenyl" umfaßt vorzugsweise geradkettige und verzweigte Alkenylgruppen mit 2-7 Kohlenstoffatomen, insbesondere die geradket-  
tigen Gruppen. Besonders bevorzugte Alkenylgruppen sind C<sub>2</sub>-C<sub>7</sub>-1E-  
Alkenyl, C<sub>4</sub>-C<sub>7</sub>-3E-Alkenyl, C<sub>5</sub>-C<sub>7</sub>-4-Alkenyl, C<sub>6</sub>-C<sub>7</sub>-5-Alkenyl und C<sub>7</sub>-6-  
Alkenyl, insbesondere C<sub>2</sub>-C<sub>7</sub>-1E-Alkenyl, C<sub>4</sub>-C<sub>7</sub>-3E-Alkenyl und C<sub>5</sub>-C<sub>7</sub>-  
4-Alkenyl. Beispiele weiterer bevorzugter Alkenylgruppen sind Vinyl,  
10 1E-Propenyl, 1E-Butenyl, 1E-Pentenyl, 1E-Hexenyl, 1E-Heptenyl,  
3-Butenyl, 3E-Pentenyl, 3E-Hexenyl, 3E-Heptenyl, 4-Pentenyl, 4Z-  
Hexenyl, 4E-Hexenyl, 4Z-Heptenyl, 5-Hexenyl, 6-Heptenyl und der-  
gleichen. Gruppen mit bis zu 5 Kohlenstoffatomen sind im allgemeinen  
bevorzugt.

15 Der Ausdruck „Fluoralkyl“ umfaßt vorzugsweise geradkettige Gruppen mit  
endständigem Fluor, d.h. Fluormethyl, 2-Fluorethyl, 3-Fluorpropyl, 4-Fluor-  
butyl, 5-Fluorpentyl, 6-Fluorhexyl und 7-Fluorheptyl. Andere Positionen  
des Fluors sind jedoch nicht ausgeschlossen.

20 Der Ausdruck „Oxaalkyl“, bzw. Alkoxyalkyl umfaßt vorzugsweise  
geradkettige Reste der Formel C<sub>n</sub>H<sub>2n+1</sub>-O-(CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>, worin n und m jeweils  
unabhängig voneinander 1 bis 6 bedeuten. Vorzugsweise ist n = 1 und m 1  
bis 6.

25 In der vorliegenden Anmeldung bedeuten die Begriffe dielektrisch positive  
Verbindungen solche Verbindungen mit einem  $\Delta\epsilon > 1,5$ , dielektrisch  
neutrale Verbindungen solche mit  $-1,5 \leq \Delta\epsilon \leq 1,5$  und dielektrisch negative  
Verbindungen solche mit  $\Delta\epsilon < -1,5$ . Hierbei wird die dielektrische Aniso-  
30 tropie der Verbindungen bestimmt indem 10 % der Verbindungen in einem  
flüssigkristallinen Host gelöst werden und von dieser Mischung die Kapa-  
zität in mindestens jeweils einer Testzelle mit 10 µm Dichte mit homeo-  
tropher und mit homogener Oberflächenorientierung bei 1 kHz bestimmt  
wird. Die Meßspannung beträgt typischerweise 0,5 V bis 1,0 V, jedoch  
35 stets weniger als die kapazitive Schwelle der jeweiligen Flüssigkristall-  
mischung.



- 5 Als Hostmischung wird für dielektrisch positive Verbindungen ZLI-4792 und für dielektrisch neutrale sowie dielektrisch negative Verbindungen ZLI-3086, beide von Merck KGaA, Deutschland, verwendet. Aus der Änderung der dielektrischen Suszeptibilitäten der Hostmischung nach Zugabe der zu untersuchenden Verbindung und Extrapolation auf 100 % der eingesetzten Verbindung werden die Werte für die jeweiligen zu untersuchenden Verbindungen erhalten.
- 10 Der Begriff Schwellenspannung bezieht sich üblicherweise auf die optische Schwelle für 10 % relativen Kontrast ( $V_{10}$ ).
- 15 In Bezug auf die Flüssigkristallmischungen mit negativer dielektrischer Anisotropie wird der Begriff Schwellenspannung in der vorliegenden Anmeldung jedoch für die kapazitive Schwellenspannung ( $V_0$ ), auch Freedericksz-Schwelle genannt, verwendet, sofern nicht explizit anders angegeben.
- 20 Alle Konzentrationen in dieser Anmeldung, soweit nicht explizit anders vermerkt, sind in Massenprozent angegeben und beziehen sich auf die entsprechende Gesamtmischung. Alle physikalischen Eigenschaften werden und wurden nach „Merck Liquid Crystals, Physical Properties of Liquid Crystals“, Status Nov. 1997, Merck KGaA, Deutschland bestimmt und gelten für eine Temperatur von 20 °C, sofern nicht explizit anders angegeben.
- 25  $\Delta n$  wird bei 589 nm und  $\Delta \epsilon$  bei 1 kHz bestimmt. Die Schwellenspannungen sowie die anderen elektrooptischen Eigenschaften wurden in bei Merck KGaA, Deutschland, hergestellten Testzellen unter Verwendung von weißem Licht mit einem kommerziellen Meßgerät der Fa. Otsuka, Japan, bestimmt. Hierzu wurden Zellen je nach  $\Delta n$  der Flüssigkristalle mit einer
- 30 Dicke entsprechend einer optische Verzögerung  $d \cdot \Delta n$  der Zellen von ca. 0,50  $\mu m$  gewählt. Die Zellen wurden im sogenannten „normal hellen Modus“ (Englisch „normally white mode“) mit zu den Reiberichtungen an den benachbarten Substraten parallelen Polarisatoren betrieben. Die charakteristischen Spannungen wurden alle bei senkrechter Beobachtung
- 35 bestimmt. Die Schwellenspannung wurde als  $V_{10}$  für 10 % relativen

Kontrast angegeben, die Mittgrau-spannung  $V_{50}$  für 50 % relativen Kontrast und die Sättigungsspannung  $V_{90}$  für 90 % relativen Kontrast.

5 Bei den Flüssigkristallmedien mit negativer dielektrischer Anisotropie wurde die Schwellenspannung als kapazitive Schwellung  $V_0$  (auch Freedericksz-Schwelle genannt) in Zellen mit durch Lecithin homeotrop orientierter Flüssigkristallschicht bestimmt.

10 Die erfindungsgemäßen Flüssigkristallmedien können bei Bedarf auch weitere Zusatzstoffe und gegebenenfalls auch weitere chirale Dotierstoffe in den üblichen Mengen enthalten. Die eingesetzte Menge dieser Zusatzstoffe beträgt insgesamt 0 % bis 10 % bezogen auf die Menge der gesamten Mischung bevorzugt 0,1 % bis 6 %. Die Konzentration der einzelnen eingesetzten Verbindungen beträgt bevorzugt 0,1 bis 3 %. Die  
15 Konzentration dieser und ähnlicher Zusatzstoffe wird bei der Angabe der Konzentrationen sowie der Konzentrationsbereiche der Flüssigkristallverbindungen in den Flüssigkristallmedien nicht berücksichtigt.

20 Die Zusammensetzungen bestehen aus mehreren Verbindungen, bevorzugt aus 3 bis 30, besonders bevorzugt aus 6 bis 20 und ganz besonders bevorzugt aus 10 bis 16 Verbindungen, die auf herkömmliche Weise gemischt werden. In der Regel wird die gewünschte Menge der in geringerer Menge verwendeten Komponenten in den Komponenten gelöst, den  
25 Hauptbestandteil ausmachenden, zweckmäßigerweise bei erhöhter Temperatur. Liegt die gewählte Temperatur über dem Klärpunkt des Hauptbestandteils, so ist die Vervollständigung des Lösungsvorgangs besonders leicht zu beobachten. Es ist jedoch auch möglich, die Flüssigkristallmischungen auf anderen üblichen Wegen, z.B. unter Verwendung von  
30 Vormischungen oder aus einem sogenannten „Multi Bottle System“ herzustellen.

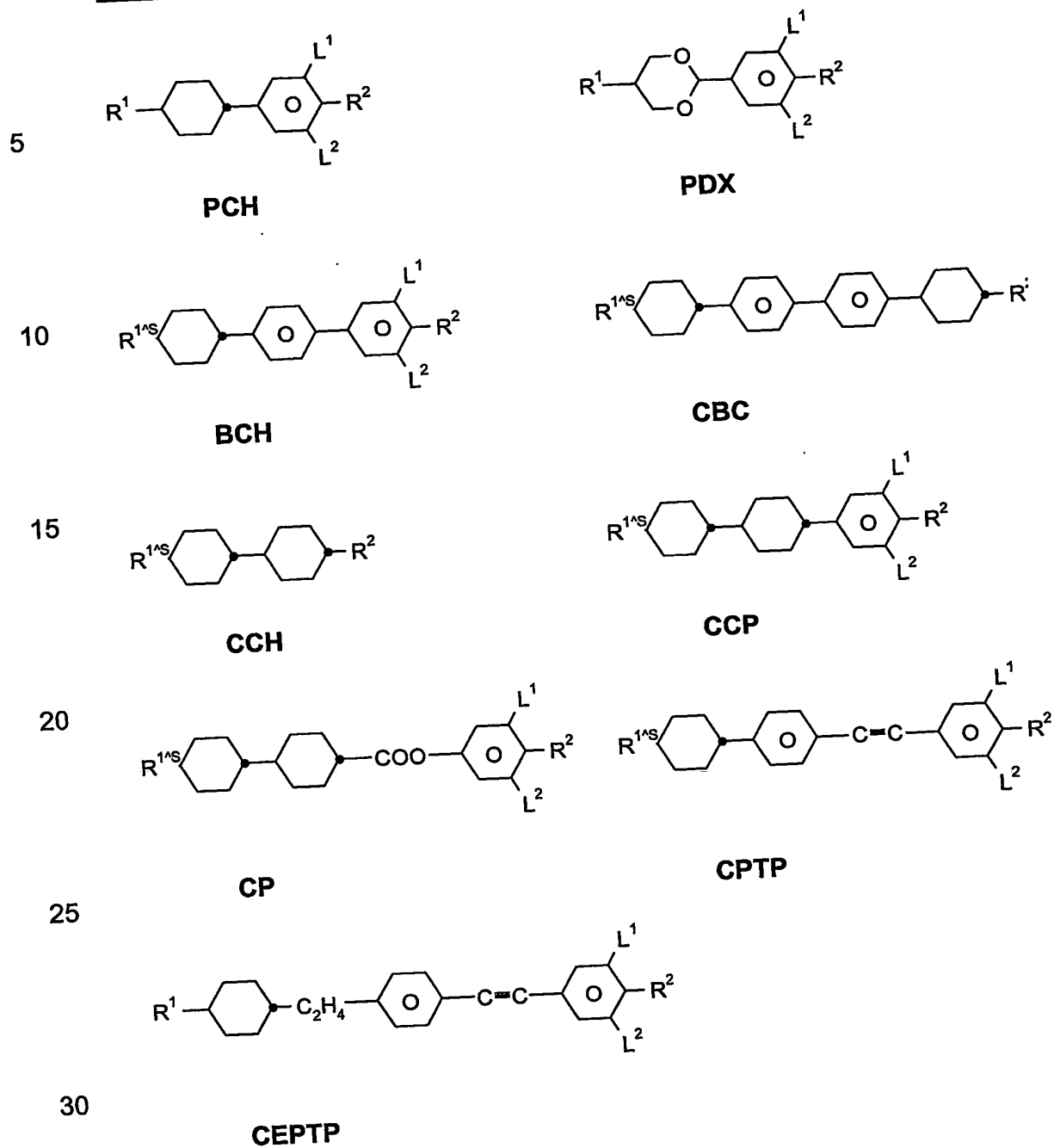
35 Mittels geeigneter Zusatzstoffe können die erfindungsgemäßen Flüssigkristallphasen derart modifiziert werden, daß sie in jeder bisher bekannt gewordenen Art von LCDs und insbesondere in ECB-Anzeigen, VA-Anzeigen, PA LCDs, ASM LCDs, sowie IPS-Anzeigen einsetzbar sind.

Die nachstehenden Beispiele dienen zur Veranschaulichung der Erfindung, ohne sie zu beschränken. In den Beispielen sind der Schmelzpunkt T (C,N), der Übergang von der smektischen (S) zur nematischen (N) Phase T(S,N) und Klärpunkt T (N,I) einer Flüssigkristallsubstanz in Grad Celsius angegeben. Die Prozentangaben sind, soweit nicht explizit anders gekennzeichnet, vor- und nachstehend Massenprocente und die physikalischen Eigenschaften sind die Werte bei 20 °C, sofern nicht explizit anders angegeben.

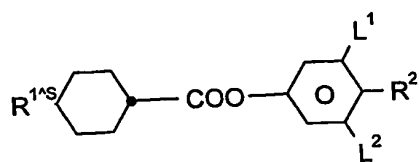
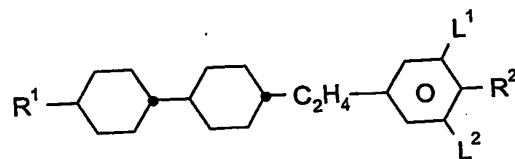
Alle angegebenen Werte für Temperaturen in dieser Anmeldung sind °C und alle Temperaturdifferenzen entsprechend Differenzgrad, sofern nicht explizit anders angegeben.

In der vorliegenden Anmeldung und in den folgenden Beispielen sind die Strukturen der Flüssigkristallverbindungen durch Acronyme angegeben, wobei die Transformation in chemische Formeln gemäß folgender Tabellen A und B erfolgt. Alle Reste  $C_nH_{2n+1}$  und  $C_mH_{2m+1}$  sind geradkettige Alkylreste mit n bzw. m C-Atomen. Die Codierung gemäß Tabelle B versteht sich von selbst. In Tabelle A ist nur das Acronym für den Grundkörper angegeben. Im Einzelfall folgt getrennt vom Acronym für den Grundkörper mit einem Strich ein Code für die Substituenten R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, L<sup>1</sup> und L<sup>2</sup>:

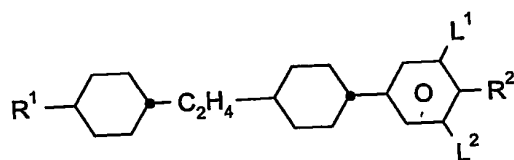
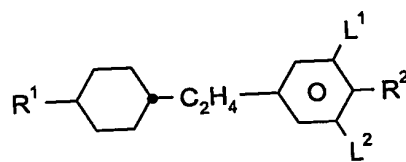
	Code für R <sup>1</sup> , R <sup>2</sup> , L <sup>1</sup> , L <sup>2</sup>	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	L <sup>1</sup>	L <sup>2</sup>
				H	H
5	nm	C <sub>n</sub> H <sub>2n+1</sub>	C <sub>m</sub> H <sub>2m+1</sub>	H	H
	nOm	C <sub>n</sub> H <sub>2n+1</sub>	OC <sub>m</sub> H <sub>2m+1</sub>	H	H
	nO.m	OC <sub>n</sub> H <sub>2n+1</sub>	C <sub>m</sub> H <sub>2m+1</sub>	H	H
	n	C <sub>n</sub> H <sub>2n+1</sub>	CN	H	F
	nN.F	C <sub>n</sub> H <sub>2n+1</sub>	CN	F	F
10	nN.F.F	C <sub>n</sub> H <sub>2n+1</sub>	CN	F	F
	nF	C <sub>n</sub> H <sub>2n+1</sub>	F	H	H
	nOF	OC <sub>n</sub> H <sub>2n+1</sub>	F	H	F
	nF.F	C <sub>n</sub> H <sub>2n+1</sub>	F	F	F
15	nF.F.F	C <sub>n</sub> H <sub>2n+1</sub>	F	F	F
	nmF	C <sub>n</sub> H <sub>2n+1</sub>	C <sub>m</sub> H <sub>2m+1</sub>	F	H
	nCF <sub>3</sub>	C <sub>n</sub> H <sub>2n+1</sub>	CF <sub>3</sub>	H	H
	nOCF <sub>3</sub>	C <sub>n</sub> H <sub>2n+1</sub>	OCF <sub>3</sub>	H	H
	nOCF <sub>3</sub> .F	C <sub>n</sub> H <sub>2n+1</sub>	OCF <sub>3</sub>	H	F
20	nOCF <sub>3</sub> .F.F	C <sub>n</sub> H <sub>2n+1</sub>	OCF <sub>3</sub>	F	F
	nOCF <sub>2</sub> .F	C <sub>n</sub> H <sub>2n+1</sub>	OCHF <sub>2</sub>	H	H
	nOCF <sub>2</sub> .F	C <sub>n</sub> H <sub>2n+1</sub>	OCHF <sub>2</sub>	H	F
	nOCF <sub>2</sub> .F.F	C <sub>n</sub> H <sub>2n+1</sub>	OCHF <sub>2</sub>	F	F
25	nS	C <sub>n</sub> H <sub>2n+1</sub>	NCS	H	H
	rVsN	C <sub>r</sub> H <sub>2r+1</sub> -CH=CH-C <sub>s</sub> H <sub>2s</sub> -	CN	H	H
	nEsN	C <sub>r</sub> H <sub>2r+1</sub> -O-C <sub>s</sub> H <sub>2s</sub> -	CN	H	H
	nAm	C <sub>n</sub> H <sub>2n+1</sub>	COOC <sub>m</sub> H <sub>2m+1</sub>	H	H
30	nCl	C <sub>n</sub> H <sub>2n+1</sub>	Cl	H	H
	nCl.F	C <sub>n</sub> H <sub>2n+1</sub>	Cl	H	F
	nCl.F.F	C <sub>n</sub> H <sub>2n+1</sub>	Cl	F	F

**Tabelle A:**

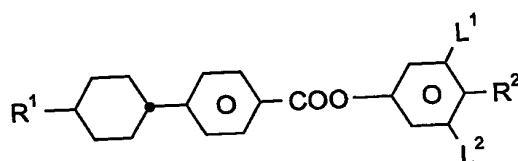
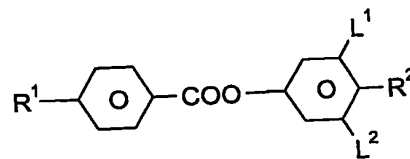
5

**D****ECCP**

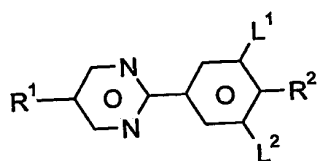
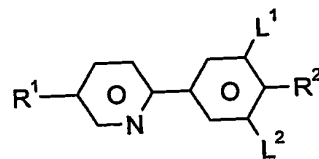
10

**CECF****EPCH**

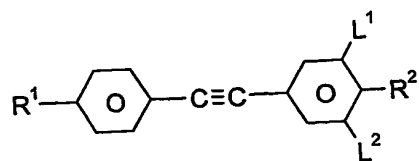
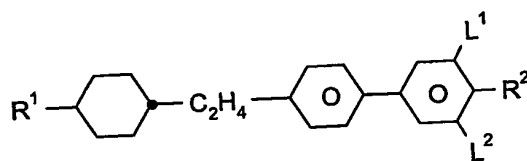
15

**HP****ME**

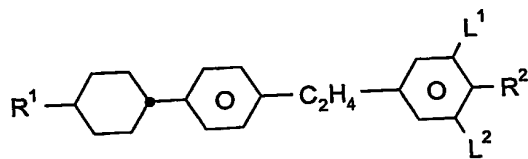
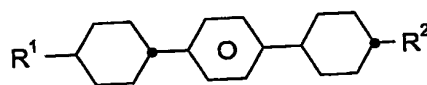
20

**PYP****PYRP**

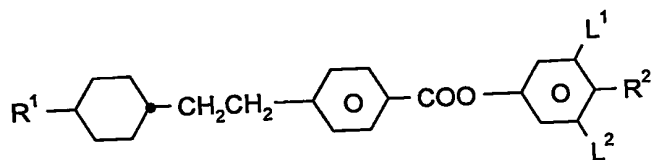
25

**PTP****BECH**

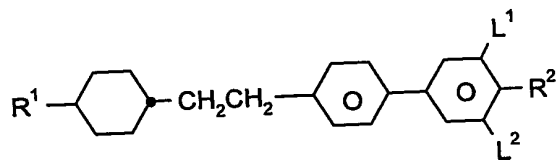
30

**EBCH****CPC**

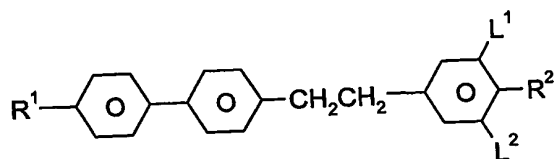
35



5

**EHP**

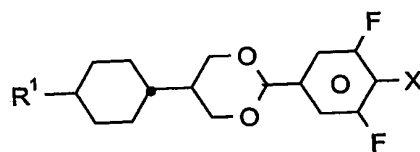
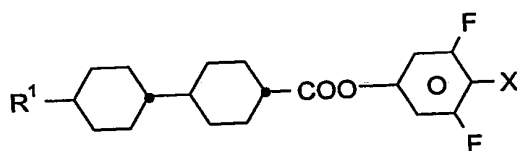
10

**BEP**

15

**ET****Tabelle B:**

20



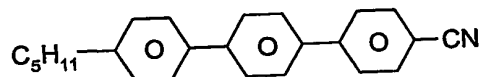
25

**CCZU-n-X**

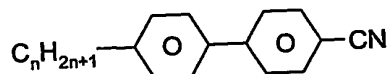
(X=F, Cl, -OCF₂H, -OCF₃)

**CDU-n-X**

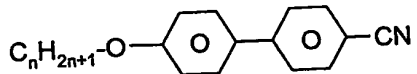
(X=F, Cl, -OCF₂H, -OCF₃)



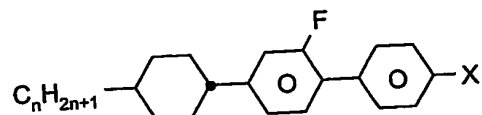
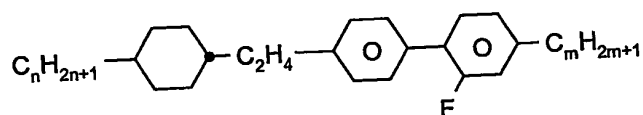
30

**T15****K3n**

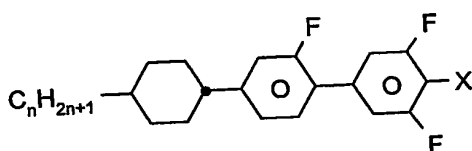
35

**M3n**

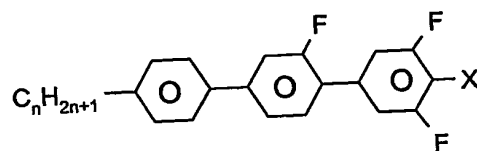
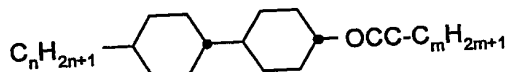
5

**CGP-n-X**(X=F, Cl, -OCF<sub>2</sub>H, -OCF<sub>3</sub>)**Inm**

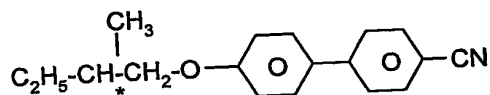
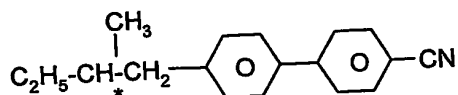
10

**CGU-n-X**(X=F, Cl, -OCF<sub>2</sub>H, -OCF<sub>3</sub>)

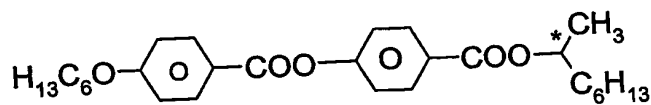
15

**PGU-n-X**(X=F, Cl, -OCF<sub>2</sub>H, -OCF<sub>3</sub>)**C-nm**

20

**C15****CB15**

25

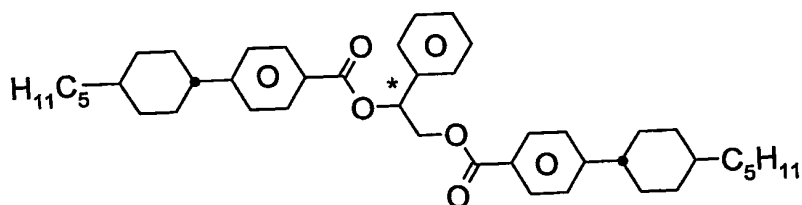
**S-811**

30

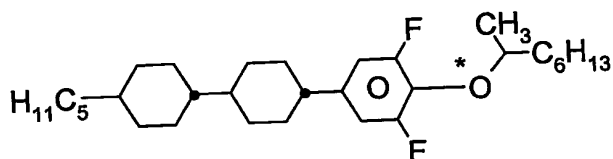
35



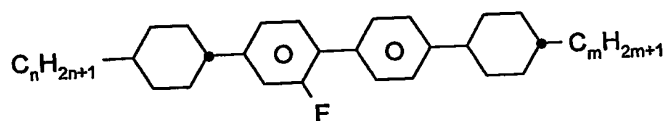
5

**S-1011**

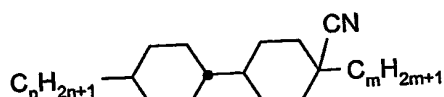
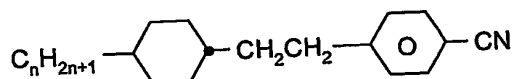
10

**S-2011**

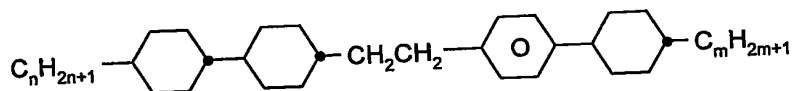
15

**CBC-nmF**

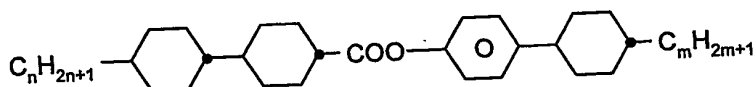
20

**CCN-nm****G3n**

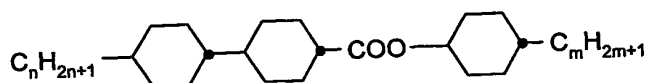
25

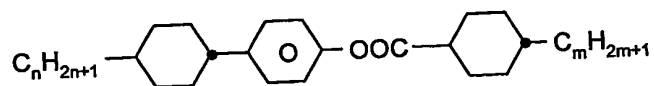
**CCEPC-nm**

30

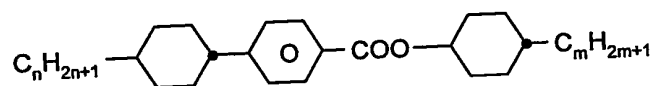
**CCPC-nm**

35

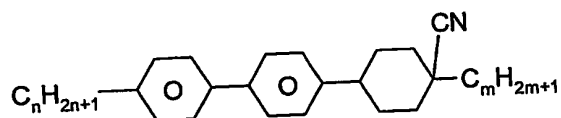
**CH-nm**

**HD-nm**

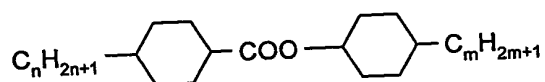
5

**HH-nm**

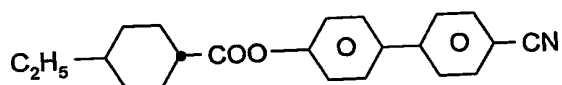
10

**NCB-nm**

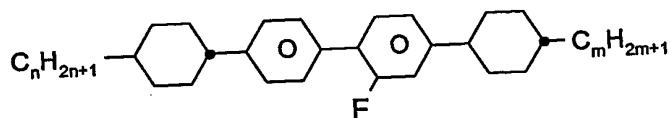
15

**OS-nm**

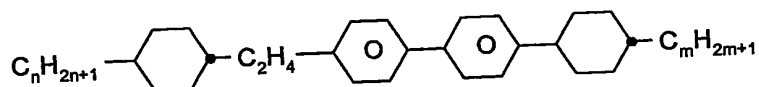
20

**CHE**

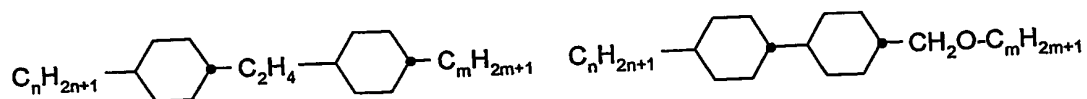
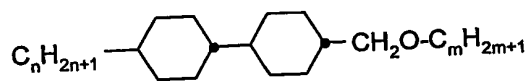
25

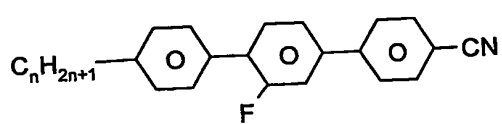
**CBC-nmF**

30

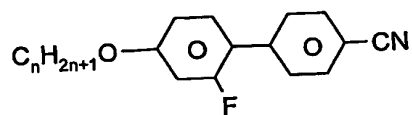
**ECBC-nm**

35

**ECCH-nm****CCH-n1EM**

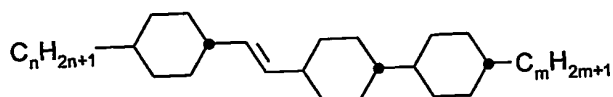


**T-nFN**



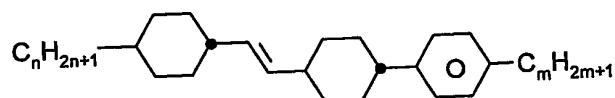
**B-nO.FN**

5



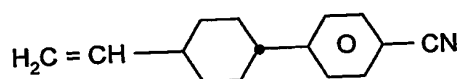
**CVCC-n-m**

10



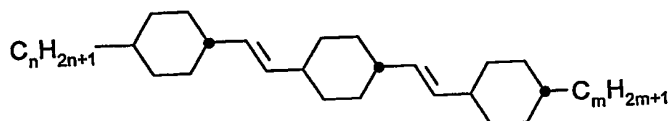
**CVCP-n-m**

15



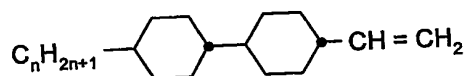
**CP-V-N**

20



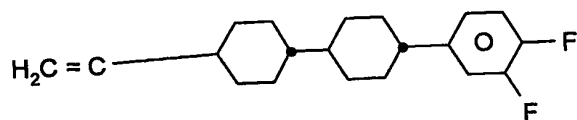
**CVCVC-n-m**

25



**CC-n-V**

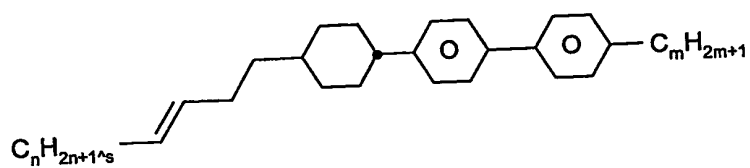
30



**CCG-V-F**

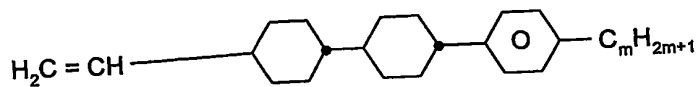
35

5



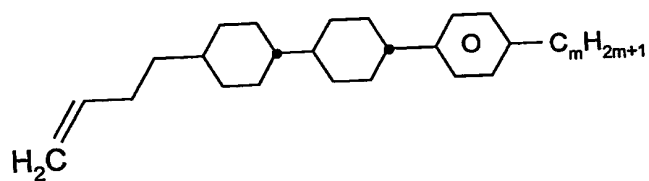
CPP-nV2-m

10



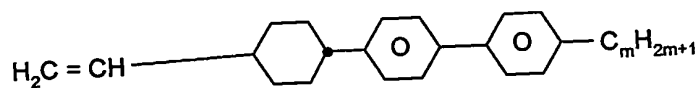
CCP-V-m

15



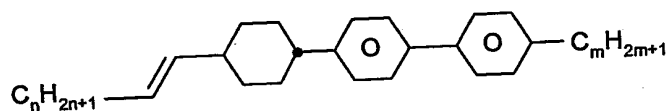
CCP-V2-m

20



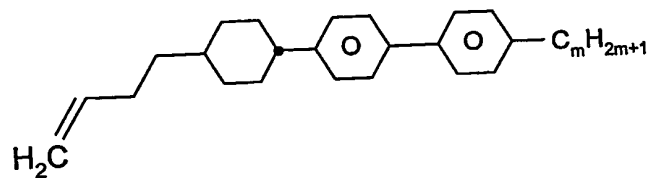
CPP-V-m

25



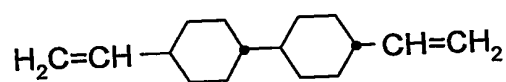
CPP-nV-m

30

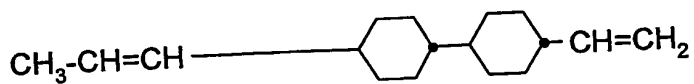


CPP-V2-m

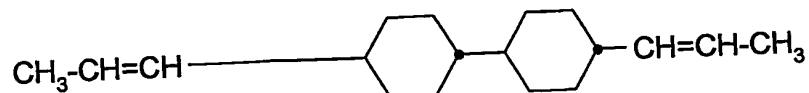
35



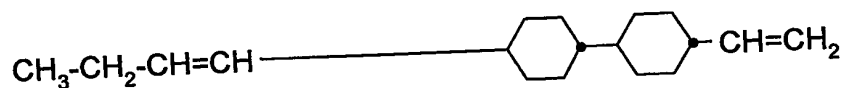
CC-V-V

**CC-1V-V**

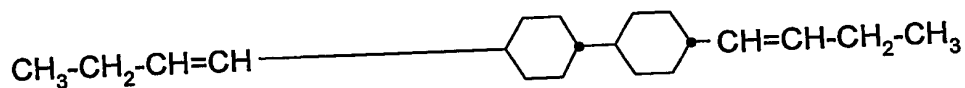
5

**CC-1V-V1**

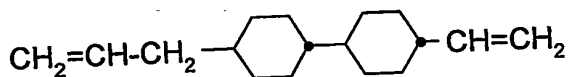
10

**CC-2V-V**

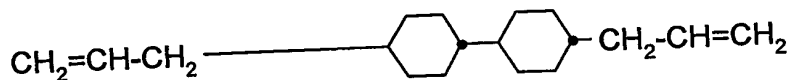
15

**CC-2V-V2**

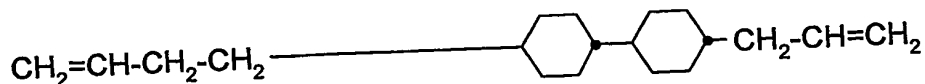
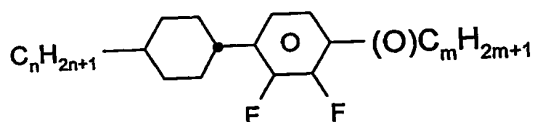
20

**CC-2V-V1****CC-V1-V**

25

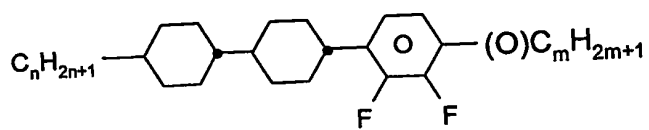
**CC-V1-1V**

30

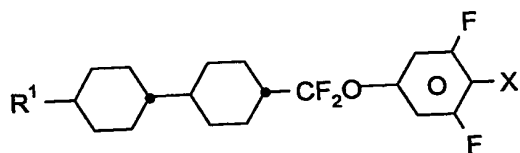
**CC-V2-1V**

35

**PCH-n(O)mFF**



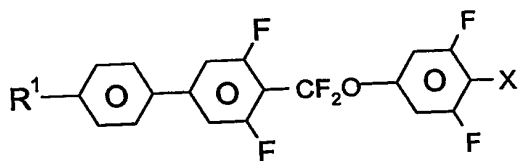
5

**CCP-n(O)mFF**

10

**CCQU-n-X** $(X=F, Cl, -OCF_2H, -OCF_3)$ 

15

**PUQU-n-X** $(X=F, Cl, -OCF_2H, -OCF_3)$ 

20

25

30

35

### Beispiele

Die folgenden Beispiele sollen die Erfindung erläutern, ohne sie zu be-  
grenzen. Vor- und nachstehend bedeuten Prozentangaben Gewichts-  
5 prozent. Alle Temperaturen sind in Grad Celsius angegeben.  $\Delta n$  bedeutet  
optische Anisotropie (589 nm, 20 °C),  $\Delta \epsilon$  die dielektrische Anisotropie  
(1 kHz, 20 °C), H.R. die „Voltage Holding Ratio“ (bei 100 °C, nach  
10 5 Minuten im Ofen, 1 V),  $V_{10}$ ,  $V_{50}$  und  $V_{90}$  die Schwellenspannung,  
Mittgrauspannung bzw. Sättigungsspannung, sowie die kapazitive  
Schwellenspannung  $V_0$  wurden bei 20 °C bestimmt.

### Substanzbeispiele

#### Beispiel 1

15

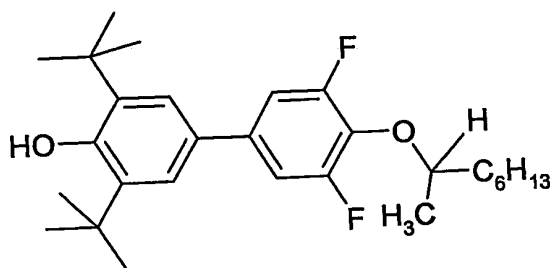
Herstellung von chiralem

3,5-Di-tert.-butyl-3',5'-difluoro-4'-(1-methyl-heptyloxy)-biphenyl-4-ol

Stufe 1: Herstellung von 3,5-Difluoro-4-(1-methyl-heptyloxy)-brombenzol

20

25



12,0 g 4-Brom-2,6-difluorphenol, 10,0 ml (S)-(+)-2-Octanol und 16,5 g  
Triphenylphosphin wurden bei ca. 20°C unter Rühren unter  
30 Stickstoffatmosphäre in 300 ml Tetrahydrofuran gelöst. Anschließend  
wurden 12,5 ml wasserfreies (max. 0,0075% H<sub>2</sub>O)  
Diisopropylazodicarboxylat zugetropft. Die Reaktion verläuft exotherm. Die  
Geschwindigkeit der Zugabe wurde so gewählt, dass die Temperatur des  
Gemisches 45°C nicht überstieg. Anschließend wurde die Reaktionslösung  
35 2 h gerührt und dann das Lösungsmittel im Rotationsverdampfer entfernt.  
Das Rohprodukt wurde in einer Mischung aus Chlorbutan und Heptan im

Verhältnis 1:1 über 2 l Kieselgel aufgereinigt. Es wurden 14,5 g 3,5-difluoro-4-(1-methyl-heptyloxy)-brombenzol als klare Flüssigkeit erhalten.

5      Stufe 2: Herstellung von 3,5-Difluoro-4-(1-methyl-heptyloxy)-phenylboronsäure

14,5 g 1-Brom-3,5-difluoro-4-(1-methyl-heptyloxy)-benzol aus Stufe 1 wurden in 150 ml Diethylether gelöst und auf -70°C gekühlt. Bei dieser Temperatur wurden unter Kühlung zunächst 31,0 ml einer 15%-igen Lösung von Butyllithium in n-Hexan langsam zugetropft, 1 h bei der selben Temperatur gerührt und dann mit 5,6 ml Trimethylborat langsam zugetropft und wieder 1 h gerührt. Die Temperatur der Reaktionslösung wurde langsam auf -10°C ansteigen lassen. Dann wurde mit destilliertem Wasser hydrolysiert und der pH-Wert mit Salzsäure auf 2 eingestellt. Die organische Phase wurde abgetrennt und die wäßrige Phase mit MTB-Ether extrahiert. Das Produkt wurde wie üblich aufgereinigt und über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet. Es wurden 13,9 g 3,5-Difluoro-4-(1-methyl-heptyloxy)-phenylboronsäure erhalten.

20      Stufe 3: Herstellung von 3,5-Di-tert.-butyl-3',5'-difluoro-4'-(1-methyl-heptyloxy)-biphenyl-4-ol

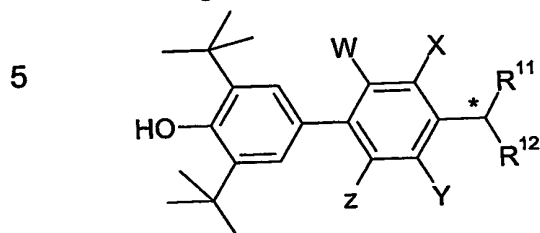
3,5-Difluoro-4-(1-methyl-heptyloxy)-phenylboronsäure aus Stufe 2 wurden mit 12,0 g 2,6-Di-tert.-butyl-4-brom-phenol, 30 mg Palladium(II)-acetat und 100 mg Triphenylphosphin in 100 ml 2-Propanol gelöst und 30 ml 2-molarer wäßriger Natriumcarbonatlösung und 20 ml destilliertes Wasser zugesetzt. Dann wurde 15 h unter Rückfluß auf 80°C erhitzt. Dann wurde das Reaktionsgemisch auf ca. 20°C abgekühlt und mit Wasser verdünnt. Es wurde MBT-Ether zugegeben und die organische Phase abgetrennt. Das Produkt wurde wie üblich aufgereinigt.

Es wurden 8,4 g 3,5-Di-tert.-butyl-3',5'-difluoro-4'-(1-methyl-heptyloxy)-biphenyl-4-ol als farbloses Öl mit einer Glastemperatur von -21°C erhalten.



Beispiele 2 bis 54

Analog zu Beispiel 1 werden hergestellt:



10 mit W und Z gleich H.

		Nr.	Konf. <sup>§</sup>	R <sup>11</sup>	R <sup>12</sup>	X	Y	Eigenschaften
15		2	S	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	H	H	
		3	S	<i>n</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	CH <sub>3</sub>	H	H	
		4	S	<i>n</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	CH <sub>3</sub>	H	H	
		5	S	<i>n</i> -C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	CH <sub>3</sub>	H	H	
		6	S	<i>n</i> -C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	CH <sub>3</sub>	H	H	
		7	S	<i>n</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	H	
20		8	S	<i>n</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	H	
		9	S	<i>n</i> -C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	H	
		10	S	<i>n</i> -C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	H	
		11	S	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	F	H	
		12	S	<i>n</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	CH <sub>3</sub>	F	H	
		13	S	<i>n</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	CH <sub>3</sub>	F	H	
25		14	S	<i>n</i> -C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	CH <sub>3</sub>	F	H	
		15	S	<i>n</i> -C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	CH <sub>3</sub>	F	H	
		16	S	<i>n</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	F	H	
		17	S	<i>n</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	F	H	
		18	S	<i>n</i> -C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	F	H	
		19	S	<i>n</i> -C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	F	H	
30		20	S	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	F	F	
		21	S	<i>n</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	CH <sub>3</sub>	F	F	
		22	S	<i>n</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	CH <sub>3</sub>	F	F	
		23	S	<i>n</i> -C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	CH <sub>3</sub>	F	F	

35

Bemerkung: § Konfiguration des eingesetzten Alkohols.

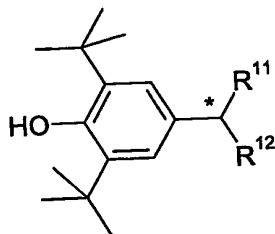
	Nr.	Konf. <sup>§</sup>	R <sup>11</sup>	R <sup>12</sup>	X	Y
5	1	S	<i>n</i> -C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	CH <sub>3</sub>	F	F
	24	S	<i>n</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	F	F
	25	S	<i>n</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	F	F
	26	S	<i>n</i> -C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	F	F
	27	S	<i>n</i> -C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	F	F
10	28	R	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	H	H
	29	R	<i>n</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	CH <sub>3</sub>	H	H
	30	R	<i>n</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	CH <sub>3</sub>	H	H
	31	R	<i>n</i> -C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	CH <sub>3</sub>	H	H
	32	R	<i>n</i> -C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	CH <sub>3</sub>	H	H
15	33	R	<i>n</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	H
	34	R	<i>n</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	H
	35	R	<i>n</i> -C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	H
	36	R	<i>n</i> -C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	H
	37	R	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	F	H
20	38	R	<i>n</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	CH <sub>3</sub>	F	H
	39	R	<i>n</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	CH <sub>3</sub>	F	H
	40	R	<i>n</i> -C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	CH <sub>3</sub>	F	H
	41	R	<i>n</i> -C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	CH <sub>3</sub>	F	H
	42	R	<i>n</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	F	H
25	43	R	<i>n</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	F	H
	44	R	<i>n</i> -C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	F	H
	45	R	<i>n</i> -C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	F	H
	46	R	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	F	F
	47	R	<i>n</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	CH <sub>3</sub>	F	F
30	48	R	<i>n</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	CH <sub>3</sub>	F	F
	49	R	<i>n</i> -C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	CH <sub>3</sub>	F	F
	50	R	<i>n</i> -C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	CH <sub>3</sub>	F	F
	51	R	<i>n</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	F	F
	52	R	<i>n</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	F	F
35	53	R	<i>n</i> -C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	F	F
	54	R	<i>n</i> -C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	F	F

Bemerkung: <sup>§</sup> Konfiguration des eingesetzten Alkohols.

Beispiele 55 bis 72

Analog zu Beispiel 1 werden hergestellt:

5



10

Nr.	Konf. <sup>§</sup>	R <sup>11</sup>	R <sup>12</sup>
55	S	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>
56	S	<i>n</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	CH <sub>3</sub>
57	S	<i>n</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	CH <sub>3</sub>
58	S	<i>n</i> -C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	CH <sub>3</sub>
59	S	<i>n</i> -C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	CH <sub>3</sub>
60	S	<i>n</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
61	S	<i>n</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
62	S	<i>n</i> -C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
63	S	<i>n</i> -C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
64	R	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>
65	R	<i>n</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	CH <sub>3</sub>
66	R	<i>n</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	CH <sub>3</sub>
67	R	<i>n</i> -C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	CH <sub>3</sub>
68	R	<i>n</i> -C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	CH <sub>3</sub>
69	R	<i>n</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
70	R	<i>n</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
71	R	<i>n</i> -C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
72	R	<i>n</i> -C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>

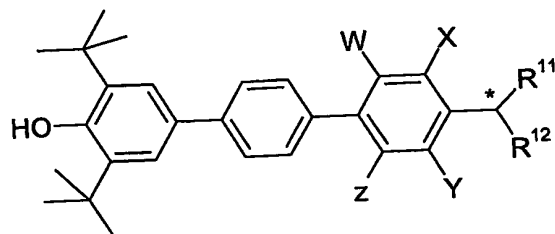
30

Bemerkung: § Konfiguration des eingesetzten Alkohols.

35

Beispiele 73 bis 126

Analog zu Beispiel 1 werden hergestellt:



mit W und Z gleich H.

	Nr.	Konf. <sup>§</sup>	R <sup>11</sup>	R <sup>12</sup>	X	Y
15	73	S	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	H	H
	74	S	<i>n</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	CH <sub>3</sub>	H	H
	75	S	<i>n</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	CH <sub>3</sub>	H	H
	76	S	<i>n</i> -C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	CH <sub>3</sub>	H	H
	77	S	<i>n</i> -C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	CH <sub>3</sub>	H	H
20	78	S	<i>n</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	H
	79	S	<i>n</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	H
	80	S	<i>n</i> -C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	H
	81	S	<i>n</i> -C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	H
	82	S	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	F	H
25	83	S	<i>n</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	CH <sub>3</sub>	F	H
	84	S	<i>n</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	CH <sub>3</sub>	F	H
	85	S	<i>n</i> -C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	CH <sub>3</sub>	F	H
	86	S	<i>n</i> -C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	CH <sub>3</sub>	F	H
	87	S	<i>n</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	F	H
30	88	S	<i>n</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	F	H
	89	S	<i>n</i> -C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	F	H
	90	S	<i>n</i> -C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	F	H
	91	S	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	F	F
	92	S	<i>n</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	CH <sub>3</sub>	F	F
35	92	S	<i>n</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	CH <sub>3</sub>	F	F

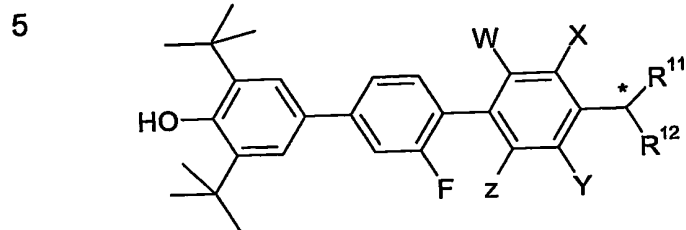
Bemerkung: § Konfiguration des eingesetzten Alkohols.

	Nr.	Konf. <sup>§</sup>	R <sup>11</sup>	R <sup>12</sup>	X	Y
5	94	S	<i>n</i> -C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	CH <sub>3</sub>	F	F
	95	S	<i>n</i> -C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	CH <sub>3</sub>	F	F
	96	S	<i>n</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	F	F
	97	S	<i>n</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	F	F
	98	S	<i>n</i> -C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	F	F
10	99	S	<i>n</i> -C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	F	F
	100	R	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	H	H
	101	R	<i>n</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	CH <sub>3</sub>	H	H
	102	R	<i>n</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	CH <sub>3</sub>	H	H
	103	R	<i>n</i> -C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	CH <sub>3</sub>	H	H
15	104	R	<i>n</i> -C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	CH <sub>3</sub>	H	H
	105	R	<i>n</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	H
	106	R	<i>n</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	H
	107	R	<i>n</i> -C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	H
	108	R	<i>n</i> -C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	H
20	109	R	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	F	H
	110	R	<i>n</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	CH <sub>3</sub>	F	H
	111	R	<i>n</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	CH <sub>3</sub>	F	H
	112	R	<i>n</i> -C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	CH <sub>3</sub>	F	H
	113	R	<i>n</i> -C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	CH <sub>3</sub>	F	H
25	114	R	<i>n</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	F	H
	115	R	<i>n</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	F	H
	116	R	<i>n</i> -C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	F	H
	117	R	<i>n</i> -C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	F	H
	118	R	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	F	F
30	119	R	<i>n</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	CH <sub>3</sub>	F	F
	120	R	<i>n</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	CH <sub>3</sub>	F	F
	121	R	<i>n</i> -C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	CH <sub>3</sub>	F	F
	122	R	<i>n</i> -C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	CH <sub>3</sub>	F	F
	123	R	<i>n</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	F	F
35	124	R	<i>n</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	F	F
	125	R	<i>n</i> -C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	F	F
	126	R	<i>n</i> -C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	F	F

Bemerkung: <sup>§</sup> Konfiguration des eingesetzten Alkohols.

Beispiele 127 bis 180

Analog zu Beispiel 1 werden hergestellt:



mit W und Z gleich H.

	Nr.	Konf. <sup>§</sup>	R <sup>11</sup>	R <sup>12</sup>	X	Y
15	127	S	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	H	H
	128	S	<i>n</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	CH <sub>3</sub>	H	H
	129	S	<i>n</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	CH <sub>3</sub>	H	H
	130	S	<i>n</i> -C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	CH <sub>3</sub>	H	H
	131	S	<i>n</i> -C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	CH <sub>3</sub>	H	H
20	132	S	<i>n</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	H
	133	S	<i>n</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	H
	134	S	<i>n</i> -C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	H
	135	S	<i>n</i> -C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	H
	136	S	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	F	H
25	137	S	<i>n</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	CH <sub>3</sub>	F	H
	138	S	<i>n</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	CH <sub>3</sub>	F	H
	139	S	<i>n</i> -C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	CH <sub>3</sub>	F	H
	140	S	<i>n</i> -C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	CH <sub>3</sub>	F	H
	141	S	<i>n</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	F	H
30	142	S	<i>n</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	F	H
	143	S	<i>n</i> -C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	F	H
	144	S	<i>n</i> -C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	F	H
	145	S	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	F	F
	146	S	<i>n</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	CH <sub>3</sub>	F	F
35	147	S	<i>n</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	CH <sub>3</sub>	F	F

Bemerkung: <sup>§</sup> Konfiguration des eingesetzten Alkohols.

	Nr.	X	R <sup>11</sup>	R <sup>12</sup>	X	Y
	148	S	<i>n</i> -C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	CH <sub>3</sub>	F	F
	149	S	<i>n</i> -C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	CH <sub>3</sub>	F	F
	150	S	<i>n</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	F	F
5	151	S	<i>n</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	F	F
	152	S	<i>n</i> -C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	F	F
	153	S	<i>n</i> -C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	F	F
	154	R	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	H	H
	155	R	<i>n</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	CH <sub>3</sub>	H	H
10	156	R	<i>n</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	CH <sub>3</sub>	H	H
	157	R	<i>n</i> -C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	CH <sub>3</sub>	H	H
	158	R	<i>n</i> -C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	CH <sub>3</sub>	H	H
	159	R	<i>n</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	H
	160	R	<i>n</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	H
15	161	R	<i>n</i> -C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	H
	162	R	<i>n</i> -C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	H
	163	R	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	F	H
	164	R	<i>n</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	CH <sub>3</sub>	F	H
	165	R	<i>n</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	CH <sub>3</sub>	F	H
20	166	R	<i>n</i> -C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	CH <sub>3</sub>	F	H
	167	R	<i>n</i> -C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	CH <sub>3</sub>	F	H
	168	R	<i>n</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	F	H
	169	R	<i>n</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	F	H
	170	R	<i>n</i> -C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	F	H
25	171	R	<i>n</i> -C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	F	H
	172	R	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	F	F
	173	R	<i>n</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	CH <sub>3</sub>	F	F
	174	R	<i>n</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	CH <sub>3</sub>	F	F
	175	R	<i>n</i> -C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	CH <sub>3</sub>	F	F
30	176	R	<i>n</i> -C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	CH <sub>3</sub>	F	F
	177	R	<i>n</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	F	F
	178	R	<i>n</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	F	F
	179	R	<i>n</i> -C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	F	F
	180	R	<i>n</i> -C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	F	F
35	Bemerkung: <sup>s</sup> Konfiguration des eingesetzten Alkohols.					

Anwendungsbeispiele

- 5 Die Eigenschaften der erfindungsgemäßen Verbindungen werden untersucht. Dazu werden Flüssigkristallmischungen hergestellt und mit den entsprechenden Verbindungen versetzt.

Anwendungsbeispiel 1

- 10 Es wird eine nematische Flüssigkristallmischung (M0) der folgenden Zusammensetzung hergestellt, die die folgenden physikalischen Eigenschaften aufweist.

	Verbindung / Abkürzung	Konzentration / Massen-%	Physikalische Eigenschaften
15	PCH-5F	8,0	Klärpunkt (N,I) = 80,5 °C
	PCH-6F	6,4	
	PCH-7F	4,8	
20	CCP-2OCF <sub>3</sub>	6,4	
	CCP-3OCF <sub>3</sub>	9,6	
	CCP-4OCF <sub>3</sub>	5,6	
	CCP-5OCF <sub>3</sub>	8,8	
25	BCH-3F.F	9,6	
	BCH-5F.F	8,0	
	ECCP-3OCF <sub>3</sub>	4,0	
	ECCP-3OCF <sub>3</sub>	4,0	
30	CC-4-V	20,0	
	CBC-33F	1,6	
	CBC-53F	1,6	
	CBC-55F	1,6	
35	Σ	100,0	



5 Dieser Flüssigkristallmischung (M0) werden 0,5 % der Verbindung des Beispiels 1 zugesetzt. Dabei sinkt der Klärpunkt der Mischung (M1) auf 78,6°C. Diese dotierte Mischung, M1 wird in einem offenen Kapillarrohr (ME-18 552 der Firma Mettler) bei einer Füllhöhe von 1 cm, in Gegenwart von Luftsauerstoff auf 150°C erhitzt. Nach vorgegebenen Zeiten wird der Klärpunkt der Probe im Kapillarrohr bestimmt. Danach wird das Kapillarrohr wieder auf 150°C erhitzt. Zum Vergleich wird die selbe Untersuchung an der nicht dotierten Mischung, M0 ausgeführt. Die Ergebnisse dieser Untersuchung sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

Mischung	M0	M1
c(B1) / %	0	0,5
P  / $\mu\text{m}$	$\infty^*$	74
HTP / $\mu\text{m}^{-1}$	n.a.	2,7
t / h	T(N,I) / °C	
0	80,5	78,6
1	79,4	78,9
2	79,5	78,8
5	76,8	78,8
10	74,0	78,9
30	63,7	78,7
50	59,9	78,4

25 Bemerkungen: \* nicht bestimmbar  
n.a. nicht anwendbar.

30 Die Meßgenauigkeit bei der Bestimmung des Klärpunkts betrug +/-0,3 Grad.

35 Die Mischung M1 hat hervorragende anwendungstechnische Eigenschaften und zeichnet sich insbesondere durch eine sehr gute thermische Stabilität, insbesondere bei Gegenwart von Luftsauerstoff aus.

Bei der undotierten Mischung (M0) sinkt der Klärpunkt in dem oben beschriebenen Stabilitätstest innerhalb von etwas mehr als vier Tagen um mehr als zwanzig Differenzgrad. Im Gegensatz dazu sinkt der Klärpunkt der erfindungsgemäßen Mischung nur unwesentlich, um 0,2 Differenzgrad.

5

### Vergleichsbeispiel V 1

Der unter Anwendungsbeispiel 1 beschriebenen Mischung, M0 werden 0,5 % des chiralen Dotierstoffs S-811 der Firma Merck KGaA zugesetzt. Die resultierende Mischung, V1 hat einen Klärpunkt von 79,0°C und einen cholesterischen Pitch von 17 µm. Bei der unter Anwendungsbeispiel 1 beschriebenen, thermischen Belastung sinkt der Klärpunkt der Mischung V1 deutlich innerhalb von 50 h auf 60,0°C ab.

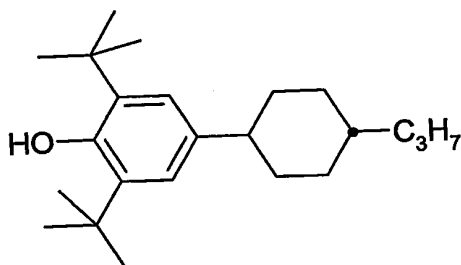
10

### Vergleichsbeispiel V 2

Der unter Anwendungsbeispiel 1 beschriebenen Mischung, M0 werden 0,5 % des achiralen Phenols AP

15

20



AP

25

der DE 195 391 41 mit einem Schmelzpunkt von 91°C zugesetzt. Die resultierende Mischung, V2 hat einen Klärpunkt von 78,2°C. Bei der unter Anwendungsbeispiel 1 beschriebenen, thermischen Belastung sinkt der Klärpunkt der Mischung V2 nur unwesentlich, auf 78,0°C, ab. Da die zugesetzte Verbindung achiral ist, ist auch die Mischung V2 nicht chiral und hat somit keinen cholesterischen Pitch.

30

Diese Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

35

5

Beispiel	-/-	Vergleichsbeispiele 1 und 2		Anwendungs- beispiel 1
Mischung	M0	V1	V2	M1
Dotierstoff	-/-	S-811	AP	B1
P  / $\mu\text{m}$	$\infty^*$	17	$\infty^*$	74
$\Delta T^{\S} / ^\circ$	20,6	19,0	0,2	0,2

10

Bemerkungen:   \*   nicht bestimmbar,  
                      §    $\Delta T \equiv T(N,I),(50 \text{ h}) - T(N,I),(0 \text{ h})$

15

20

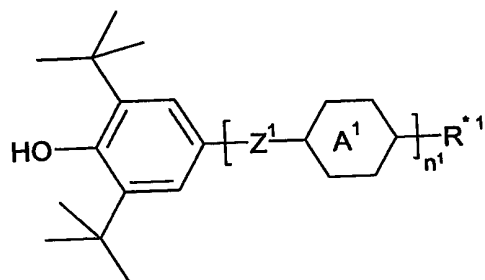
25

30

35

# Patentansprüche

1. Chirale Phenole, dadurch gekennzeichnet, dass sie in einem nematischen Flüssigkristall eine cholesterische Phase induzieren und gleichzeitig als Stabilisator wirken.
2. Verbindungen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass sie als Radikalfänger wirken.
3. Verbindung nach mindestens einem der Ansprüche 1 und 2, der Formel I



worin

$\text{R}^{*1}$  einen chiralen Rest,

$\text{Z}^1$ ,

wenn mehrfach vorhanden jeweils unabhängig voneinander,  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ ,  $-\text{CH}=\text{CH}-$ ,  $-\text{C}\equiv\text{C}-$ ,  $-\text{COO}-$ ,  $-\text{OCO}-$ ,  $-\text{CH}_2\text{O}-$ ,  $-\text{OCH}_2-$ ,  $-\text{CF}_2\text{O}-$ ,  $-\text{OCF}_2-$ ,  $-(\text{CH}_2)_4-$ ,  $-\text{CF}=\text{CF}-$ ,  $-\text{CH}=\text{CF}-$ ,  $-\text{CF}=\text{CH}-$ ,  $-\text{CH}_2-$ ,  $-\text{CF}_2-$ ,  $-\text{CHF}-$ ,  $-\text{O}-$ ,  $-\text{S}-$  oder eine Einfachbindung,



wenn mehrfach vorhanden jeweils unabhängig voneinander,

(e) einen trans-1,4-Cyclohexylenrest, worin auch eine oder mehrere nicht benachbarte CH<sub>2</sub>-Gruppen durch -O- und/oder -S- ersetzt sein können,

(f) einen 1,4-Cyclohexenylene-  
 5 rest,

(g) einen 1,4-Phenylene-  
 rest, worin auch eine oder zwei CH-Gruppen durch N ersetzt sein können oder

(h) einen Rest ausgewählt aus der Gruppe

1,4-Bicyclo-(2,2,2)-octylen,

Piperidin-1,4-diyl, Naphtalin-2,6-diyl,

10 Decahydronaphthalin-2,6-diyl und

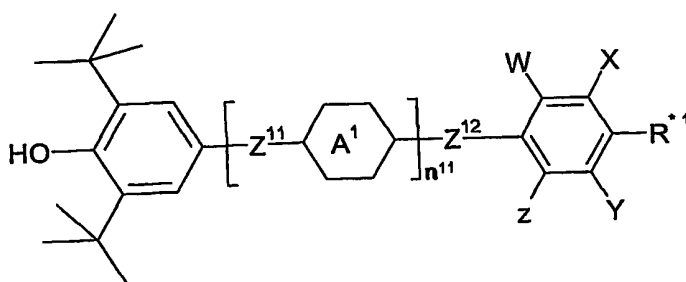
1,2,3,4-Tetrahydronaphthalin-2,6-diyl,

wobei diese Reste (a) bis (d) und der phenolische Benzolring optional einfach oder mehrfach durch F-Atome substituiert sein können, und

15  $n^1$  0, 1, 2 oder 3

bedeuten.

20 4. Verbindung nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 3, der Formel Ia



30

worin



und R\*1

35 die in Anspruch 1 gegebene Bedeutung und

$Z^{11}$  und  $Z^{12}$ ; jeweils unabhängig voneinander, die in Anspruch 1 für  $Z^1$  gegebene Bedeutung

haben, und

5

$n^{11}$  0, 1 oder 2 und

W, X, Y und Z, jeweils unabhängig voneinander, H, F, Cl, Alkyl, oder Alkoxy, bevorzugt mit 1 bis 7 C-Atomen

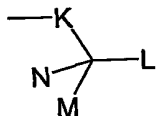
10

bedeuten.

5. Verbindung nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass

15

$R^{*1}$  einen chiralen Rest der Formel



20

bedeutet, worin

K

25

eine Einfachbindung, Alkylen mit 1 bis 9, bevorzugt mit 1 bis 5 C-Atomen, Alkenylen oder Alkinylen mit 2 bis 9, bevorzugt mit 2 bis 5 C-Atomen, wobei bei allen drei Arten von Gruppen jeweils eine, zwei oder mehr der vorhandenen  $-CH_2-$  Gruppen durch  $-O-$ ,  $-C=O-$  oder  $-S-$  ersetzt sein können, wobei jedoch keine zwei O-Atome direkt miteinander verbunden sind und alle drei Arten von Gruppen optional durch Halogen, bevorzugt durch Fluor substituiert sein können, bevorzugt eine Einfachbindung,  $-CH_2-$ ,  $-O-$ ,  $-CO-O-$ ,  $-CO-O-CH_2-$ ,  $-O-CO-$ ,  $-CH_2-CH_2-$ ,  $-CH=CH-$  oder  $-C\equiv C-$  und

30

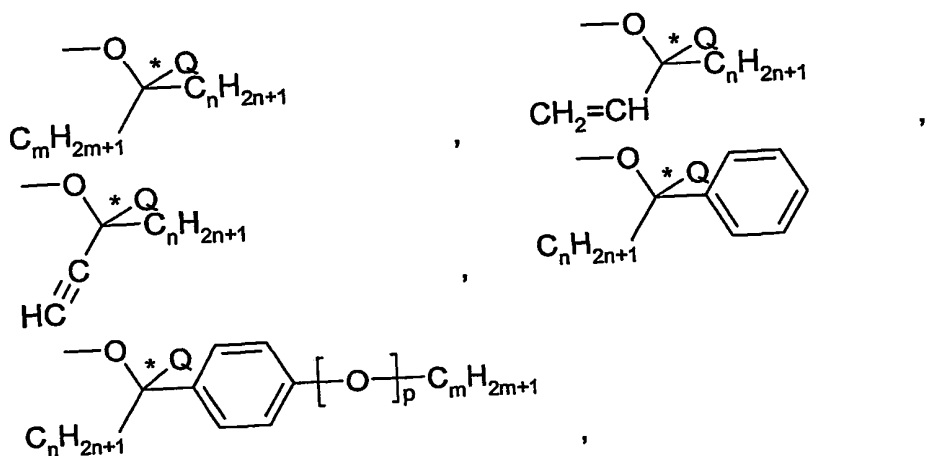
35

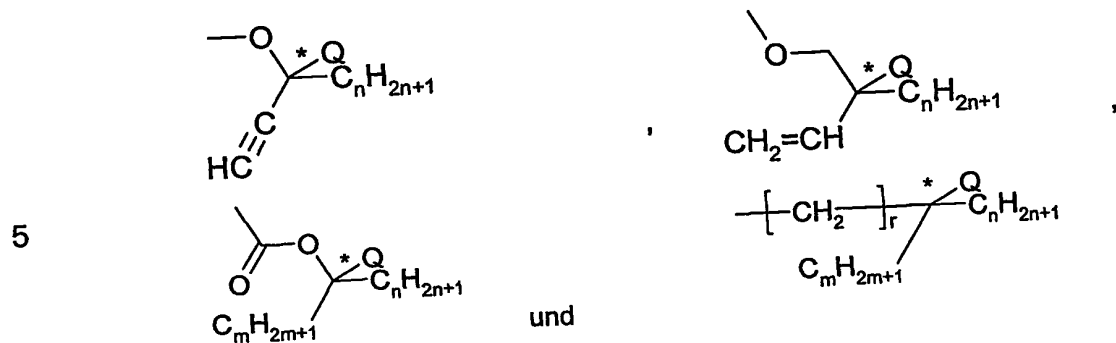
L, M und N, jeweils unabhängig voneinander, aber verschieden voneinander und vom Rest des Moleküls inklusive der Gruppe K, Wasserstoff, Halogen, bevorzugt F, Aryl oder Cycloalkyl, Alkyl oder Alkoxy mit 1 bis 11, bevorzugt 1 bis 7 C-Atomen, Alkenyl, Alkenyloxy, Alkynyl oder Alkynyloxy mit 2 bis 11, bevorzugt 2 bis 7 C-Atomen, wobei bei allen sechs Arten von Gruppen jeweils eine, zwei oder mehr der vorhandenen -CH<sub>2</sub>- Gruppen durch -O-, -C=O- oder -S- ersetzt sein können, wobei jedoch keine zwei O-Atome direkt miteinander verbunden sind und alle sechs Arten von Gruppen optional durch Halogen, bevorzugt durch Fluor substituiert sein können, bevorzugt Phenyl, Alkyl, Alkoxy, Alkenyl oder Alkynyl,

bedeuten.

6. Verbindung nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass

$R^{*1}$  einen chiralen Rest ausgewählt aus der Gruppe der Reste der Formeln





bedeutet, worin

Q H oder Halogen, bevorzugt H oder F, bevorzugt H,

n und m voneinander verschieden sind und ansonsten  
voneinander unabhängig 1 bis 11,

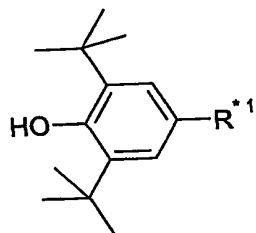
p 0 oder 1 und

r 0 bis 4, bevorzugt 0 bis 2

bedeuten.

7. Verbindung nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 6,  
ausgewählt aus der Gruppe der Verbindungen der Formeln Ia-1 bis  
Ia-9

25



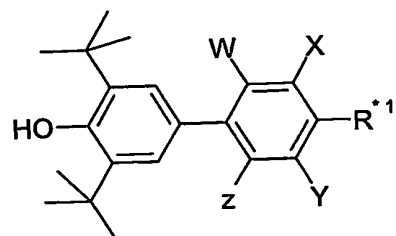
Ia-1

30

35

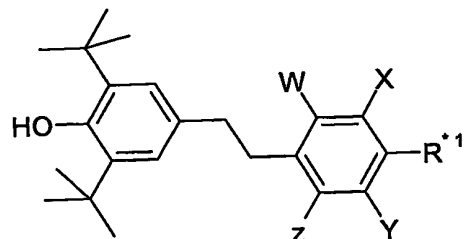


5



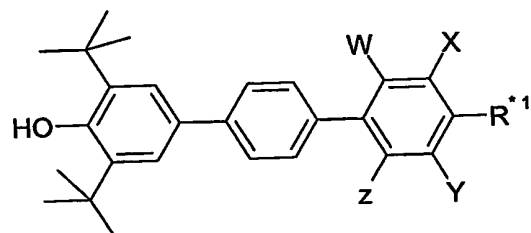
la-2

10



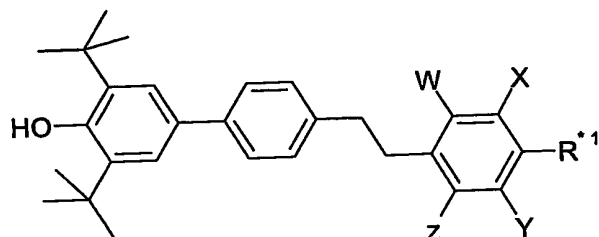
la-3

15



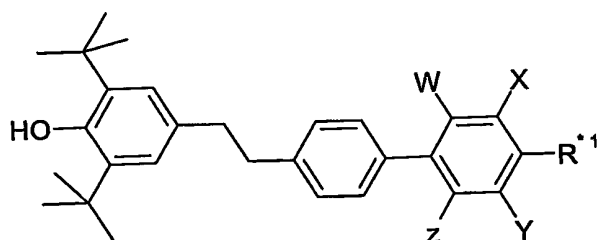
la-4

20



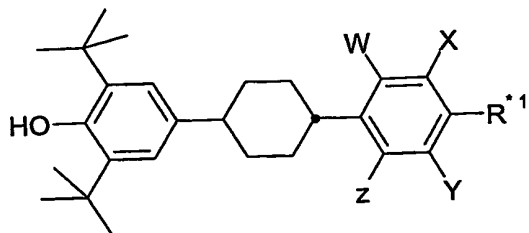
la-5

25



la-6

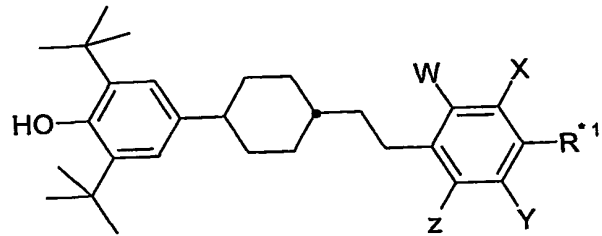
30



la-7

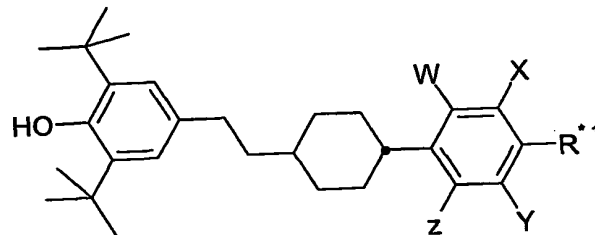
35

5



Ia-8

10



Ia-9

15

worin die Parameter die in Anspruch 4 gegebene Bedeutung haben und

W und Z bevorzugt H bedeuten.

20

8. Verwendung einer oder mehrerer Verbindungen nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 7 in einer Flüssigkristallmischung als chiraler Dotierstoff, als Stabilisator oder als chiraler Dotierstoff und gleichzeitig als Stabilisator.

25

9. Flüssigkristallmedium, dadurch gekennzeichnet, daß es eine oder mehrere Verbindungen nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 7 enthält.

30

10. Verwendung eines Flüssigkristallmediums nach Anspruch 9 in einer elektrooptischen Anzeige.

11. Elektrooptischen Anzeige enthaltend ein Flüssigkristallmedium nach Anspruch 9.

35

12. Verfahren zur Herstellung einer Flüssigkristallmischung, dadurch gekennzeichnet, dass der Flüssigkristallmischung eine Verbindung

zugegeben wird, die eine cholesterische Phase induzieren und gleichzeitig als Stabilisator wirken.

- 5 13. Flüssigkristallmischung, dadurch gekennzeichnet, dass sie nach dem Verfahren nach Anspruch 12 hergestellt wurde.

10

15

20

25

30

35

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PO 03/10398

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
IPC 7 C07C43/23 C07C39/15 C07C39/367 C07C39/06 C09K19/58

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
IPC 7 C07C C09K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, CHEM ABS Data

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	MAEURER, M. ET AL: "Stereo-electronic and steric effects in the synthesis and recognition of diastereomeric ethers by NMR and EPR spectroscopy" CHEMISCHE BERICHTE, 125(4), 857-65 CODEN: CHBEAM; ISSN: 0009-2940, 1992, XP002272381 compound 1e	1
A	DE 101 17 224 A (MERCK PATENT GMBH) 21 February 2002 (2002-02-21) cited in the application the whole document	1-13
A	DE 195 39 141 A (MERCK PATENT GMBH) 24 April 1997 (1997-04-24) cited in the application the whole document	1-13
	----- -/-	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

\* Special categories of cited documents:

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

\*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

\*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

\*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

\*G\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

4 March 2004

Date of mailing of the international search report

19/03/2004

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Beslier, L

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
P-EP 03/10398

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 217 239 A (HOECHST AG) 8 April 1987 (1987-04-08) the whole document -----	1-13

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/EP 03/10398

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 10117224	A	21-02-2002	DE 10117224 A1	21-02-2002
DE 19539141	A	24-04-1997	DE 19539141 A1	24-04-1997
			JP 9124529 A	13-05-1997
			US 6444278 B1	03-09-2002
EP 0217239	A	08-04-1987	DE 3534780 A1	02-04-1987
			DE 3604901 A1	20-08-1987
			DE 3675136 D1	29-11-1990
			EP 0217239 A2	08-04-1987
			JP 62081354 A	14-04-1987
			US 4826620 A	02-05-1989

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

P 03/10398

## A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 C07C43/23 C07C39/15 C07C39/367 C07C39/06 C09K19/58

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C07C C09K

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, CHEM ABS Data

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	MAEURER, M. ET AL: "Stereo-electronic and steric effects in the synthesis and recognition of diastereomeric ethers by NMR and EPR spectroscopy" CHEMISCHE BERICHTE, 125(4), 857-65 CODEN: CHBEAM; ISSN: 0009-2940, 1992, XP002272381 compound 1e	1
A	DE 101 17 224 A (MERCK PATENT GMBH) 21. Februar 2002 (2002-02-21) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument	1-13
A	DE 195 39 141 A (MERCK PATENT GMBH) 24. April 1997 (1997-04-24) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument	1-13

-/--

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

\*A\* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

\*E\* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

\*L\* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

\*O\* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

\*P\* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

\*T\* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

\*X\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

\*Y\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

\*G\* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

4. März 2004

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

19/03/2004

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde  
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Beslier, L

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/ISA/210 03/10398

## C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	<p>EP 0 217 239 A (HOECHST AG)              8. April 1987 (1987-04-08)              das ganze Dokument</p> <p>-----</p>	1-13



# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/JP 03/10398

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
DE 10117224	A	21-02-2002	DE	10117224 A1	21-02-2002
DE 19539141	A	24-04-1997	DE	19539141 A1	24-04-1997
			JP	9124529 A	13-05-1997
			US	6444278 B1	03-09-2002
EP 0217239	A	08-04-1987	DE	3534780 A1	02-04-1987
			DE	3604901 A1	20-08-1987
			DE	3675136 D1	29-11-1990
			EP	0217239 A2	08-04-1987
			JP	62081354 A	14-04-1987
			US	4826620 A	02-05-1989